



Estudo da Corrosividade de Materiais Metálicos em Ambientes de Envelhecimento Acelerado

Frederico Miguel Metelo Ferreira

Mestrado em Química Tecnológica

Dissertação orientada por:
Doutora Teresa Cunha Diamantino
Prof. Doutora Filomena Martins

Agradecimentos

À Prof. Doutora Filomena Martins e à Doutora Teresa Cunha Diamantino, por todos os ensinamentos, conselhos e paciência que me permitiram concluir este trabalho.

À Dr.^a Rita Gonçalves, Eng.^a Ana Soares Vieira, Eng.^a Isabel Figueira Vasques, Eng.^a Teresa Paiva, ao Sr. José Alves e restantes colegas do Laboratório de Materiais e Revestimentos pela preciosa ajuda que me deram ao longo deste ano.

Ao Laboratório de Materiais e Revestimentos (LMR) do LNEG. I.P., por permitir a realização deste trabalho.

Ao Departamento de Química e Bioquímica por me proporcionar esta oportunidade.

Aos meus amigos, por estarem lá para mim em todas as alturas.

Aos meus pais, por continuarem a acreditar em mim e me darem confiança para ultrapassar todos os obstáculos.

Resumo

A corrosão é, segundo a definição da IUPAC, uma reação interfacial irreversível de um material com o seu meio ambiente que resulta no consumo do material ou na dissolução de um componente do meio ambiente no seio do material. À corrosão/degradação estão associados prejuízos económicos e riscos que põem em causa a segurança de infraestruturas de aplicação doméstica e industrial. É assim da maior importância o estudo e a proteção dos materiais contra o fenómeno da corrosão.

O presente trabalho, teve como objetivo determinar as velocidades de corrosão dos materiais aço, cobre, zinco e alumínio, bem como os produtos de corrosão que se formaram após exposição desses materiais a ambientes de envelhecimento acelerado com diferentes contaminantes, permitindo desta forma conhecer, comparativamente, a sua corrosividade e selecionar os ensaios mais adequados para avaliação da proteção anticorrosiva de diferentes estruturas metálicas usadas para diferentes fins.

A avaliação da velocidade de corrosão nos diferentes ambientes foi efetuada com base no método gravimétrico, tendo sido selecionados seis ensaios de envelhecimento acelerado com base em metodologias normativas internacionais (normas ISO), tendo em conta a sua extensa aplicação industrial. A caracterização dos produtos de corrosão formados realizou-se recorrendo a técnicas de microscopia eletrónica de varrimento (SEM) e de difração de raios-X (XRD) nos quatro ensaios considerados mais relevantes.

Na análise da velocidade de corrosão, o ensaio que conduziu a valores mais altos foi o de exposição ao SO₂. O ensaio que conduziu a valores mais baixos de velocidade de corrosão para todos os materiais foi o de exposição cíclica à radiação ultravioleta (UV)/condensação. A comparação das velocidades de corrosão nos ensaios de envelhecimento acelerado com as da exposição natural em duas estações com ambientes diferentes (urbano no Lumiar/Lisboa e marítimo/industrial em Sines) permitiu verificar que globalmente o ensaio de exposição ao SO₂ é o ensaio que mais se assemelha ao ambiente destas estações.

A análise por SEM/EDS revelou a presença de produtos de corrosão com morfologias muito distintas, principalmente para o aço e o zinco. No caso do alumínio, os produtos de corrosão formam uma camada uniforme fraturada na superfície dos provetes. No entanto, após o ensaio de exposição ao nevoeiro salino neutro, SO₂ e NO₂ parece existir corrosão localizada, provavelmente corrosão por picadas.

Os resultados da interpretação dos difratogramas de XRD, com exceção do verificado nos resultados da Estação do Lumiar/Lisboa para o cobre e alumínio, revelam que os produtos de corrosão formados nos ensaios de envelhecimento acelerado diferem na composição química dos formados após os ensaios de envelhecimento natural.

Palavras-Chave: Aço, Cobre, Zinco, Alumínio, Ensaios de envelhecimento acelerado, Velocidade de corrosão, SEM, XRD.

Abstract

Corrosion is, according to the IUPAC definition, an irreversible interfacial reaction of a material with its environment which results in the consumption of the material or in the dissolution of a component of the environment into the material. Corrosion/degradation is associated with economic losses and risks that threaten the safety of domestic and industrial infrastructures. In this sense, it is of the utmost importance to study and protect materials against corrosion.

The aim of this work was to determine the corrosion rate of steel, copper, zinc and aluminum and the corrosion products that were formed after exposure to accelerated aging environments with different contaminants. This will ultimately allow the knowledge of the corrosiveness for each material by comparison with the others and, thus, to select the most appropriate tests to evaluate the anticorrosive protection of different material structures used for different purposes.

The evaluation of the corrosion rate in the different environments was based on the gravimetric method, and six accelerated aging tests were selected based on international standardized methodologies (ISO standards), taking into account their extensive industrial application. The characterization of the corrosion products was performed by using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) techniques in the four tests which were considered the most relevant.

In the analysis of the corrosion rate, the test leading to the highest rate for all materials was the exposure to SO₂. The test leading to the lowest corrosion rate for all materials was the cyclic exposure to UV radiation/condensation. The comparison of the corrosion rates in the accelerated aging tests, with those resulting from natural exposure in two outdoor exposure test sites (urban in Lumiar/Lisboa and marine/industrial in Sines) showed that globally the SO₂ exposure test is the most similar to the atmospheres of these test sites.

SEM/EDS analysis showed the presence of corrosion products with very distinct morphologies, especially in the case of steel and zinc. In the case of aluminum, the corrosion products form a fractured uniform layer on the sample surface. However, after the salt spray, SO₂ and NO₂ exposure test it seems to exist localized corrosion, probably pitting corrosion.

The results from the interpretation of XRD diffractograms, with the exception of the results observed in the Lumiar/Lisboa site for copper and aluminum, revealed that the products formed in the accelerated tests differ in chemical composition from those formed after the natural exposure tests.

Keywords: Steel, Copper, Zinc, Aluminum, Artificial aging test, Corrosion rate, SEM, XRD.

Índice

Agradecimentos.....	ii
Resumo.....	iv
Abstract	vi
Índice.....	viii
Índice de figuras	x
Índice de tabelas	xii
Glossário de símbolos e abreviaturas	xiii
1. Introdução.....	1
1.1 Contextualização	3
1.2 Corrosão atmosférica.....	3
1.2.1 Aço carbono	6
1.2.2 Cobre	7
1.2.3 Zinco	9
1.2.4 Alumínio	11
1.3 Avaliação da proteção anticorrosiva	12
1.3.1 Métodos não eletroquímicos	13
1.3.2 Métodos eletroquímicos	14
1.4 Técnicas de caracterização dos produtos de corrosão	14
1.4.1 SEM/EDS	14
1.4.2 XRD	17
2. Procedimento experimental.....	19
2.1 Materiais de referência	20
2.2 Ensaio de envelhecimento acelerado	21
2.2.1 Ensaio de exposição contínua ao nevoeiro salino neutro (NSN)	22
2.2.2 Ensaio de exposição cíclica ao nevoeiro salino neutro, molhagem e secagem (CNSN).....	22
2.2.3 Ensaio de exposição contínua a dióxido de enxofre (DE).....	23
2.2.4 Ensaio de exposição cíclica ao nevoeiro salino neutro, molhagem e secagem e gases poluentes (dióxido de enxofre e dióxido de nitrogénio) (CNSN_DE_DN)	23

2.2.5 Ensaio de exposição cíclica à radiação UV/condensação (UV)	24
2.2.6 Ensaio de exposição cíclica à radiação UV/condensação, nevoeiro salino neutro e congelamento (CUV_NSN)	25
2.3 Remoção dos produtos de corrosão.....	25
2.4 Cálculo da velocidade de corrosão.....	26
2.5 Técnicas de análise morfológica e de identificação dos produtos de corrosão	26
2.5.1 Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) com Espectroscopia de Raios-X por dispersão em energia (EDS)	27
2.5.2 Difração de Raios-X (XRD).....	27
3. Apresentação e discussão de resultados	28
3.1 Velocidades de corrosão.....	30
3.2 Caracterização morfológica e química dos produtos de corrosão	33
3.2.1 Observações visuais	33
3.2.2 Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) com Espectroscopia de Raios-X por dispersão em energia (EDS)	35
3.2.3 Difração de Raios-X (XRD).....	42
4. Custos, ambiente e segurança.....	47
5. Conclusões e perspectivas futuras.....	50
6. Bibliografia.....	54
Anexos.....	58
Anexo I – SEM/EDS	60
Anexo II – XRD	86

Índice de figuras

Figura 1.1 - Diagrama esquemático dos processos globais de formação de intermediários e produtos finais na corrosão atmosférica de ferro e aços de baixo teor em liga.	7
Figura 1.2 - Volume relativo de emissão para as diferentes radiações.	15
Figura 1.3 - Influência da topografia na intensidade de emissão de elétrons secundários.	16
Figura 1.4 - Efeito da energia do feixe eletrônico (E) e do número atômico (Z).	16
Figura 1.5 - Geometria da difração de raios-X monocromáticos por uma família de planos paralelos, segundo a Lei de Bragg.	17
Figura 2.1 - Câmara de ensaio para exposição ao nevoeiro salino neutro.	22
Figura 2.2 - Câmara de ensaio para a exposição ao nevoeiro salino com ciclos de molhagem e secagem.	23
Figura 2.3 – Câmara de ensaio para exposição a dióxido de enxofre.	23
Figura 2.4 – Câmara de ensaio para a exposição a gases poluentes (dióxido de enxofre e dióxido de nitrogénio).	24
Figura 2.5 – Câmara de ensaio para a exposição a radiação UV.	25
Figura 3.1 - Velocidade de corrosão média do aço, cobre, zinco e alumínio após exposição aos ensaios de envelhecimento acelerado e respetivos desvios padrão.	30
Figura 3.2 - Representação gráfica dos limites mínimos e máximos das velocidades de corrosão (1 ano de exposição) para categorias de corrosividade C2-CX, indicados na norma ISO 9223	32
Figura 3.3 - Registos fotográficos dos materiais de referência após a exposição a diferentes ambientes de envelhecimento acelerado.	34
Figura 3.4 - Micrografias e respetivos espectros obtidos por SEM/EDS nas amostras de aço submetidas aos ensaios NSN (a-c), CNSN (d-f), DE (g-i) e CNSN_DE_DN (j-l).	37
Figura 3.5 - Micrografias e respetivos espectros obtidos por SEM/EDS nas amostras de cobre submetidas aos ensaios NSN (a-c), CNSN (d-f), DE (g-i) e CNSN_DE_DN (j-l).	38
Figura 3.6 - Micrografias e respetivos espectros obtidos por SEM/EDS nas amostras de zinco submetidas aos ensaios NSN (a-c), CNSN (d-f), DE (g-i) e CNSN_DE_DN (j-l).	40
Figura 3.7 - Micrografias e respetivos espectros obtidos por SEM/EDS nas amostras de alumínio submetidas aos ensaios NSN (a-c), CNSN (d-f), DE (g-i) e CNSN_DE_DN (j-l).	41

Índice de tabelas

Tabela 1.1 - Descrição das atmosferas típicas relacionadas com as categorias de corrosividade.....	5
Tabela 1.2 - Principais oxi-hidróxidos de ferro do ciclo corrosivo do aço com algumas características de identificação.	6
Tabela 1.3 - Principais elementos de caracterização dos produtos de corrosão do cobre.	8
Tabela 1.4 - Principais elementos de caracterização dos produtos de corrosão do zinco.	11
Tabela 1.5 - Principais elementos de caracterização dos produtos de corrosão do alumínio.....	12
Tabela 2.1 - Composição e dimensão dos provetes usados como materiais de referência.....	20
Tabela 2.2 – Procedimento de decapagem usados para os materiais de referência após a exposição ao agente corrosivo.....	26
Tabela 3.1 - Velocidade de corrosão de materiais de referência expostos a ensaios de envelhecimento natural, na estação Lumiar/Lisboa.....	32
Tabela 3.2 - Velocidade de corrosão de materiais de referência expostos a ensaios de envelhecimento natural, na estação Sines.....	33
Tabela 3.3 – Número de dias de ensaio de envelhecimento acelerado necessários para atingir a mesma perda de massa num ano de ensaio de envelhecimento natural.....	33
Tabela 3.4 - Resultados XRD das amostras de aço em ambiente de envelhecimento acelerado e de exposição natural (Lumiar/Lisboa e Sines). A cor verde estão indicados os produtos de corrosão encontrados na estação do Lumiar/Lisboa e a azul os encontrados na estação de Sines que não se encontram nos ensaios de envelhecimento acelerado.	43
Tabela 3.5 - Resultados XRD das amostras de cobre em ambiente de envelhecimento acelerado e de exposição natural (Lumiar/Lisboa e Sines). A cor azul os encontrados na estação de Sines que não se encontram nos ensaios de envelhecimento acelerado.	44
Tabela 3.6 - Resultados XRD das amostras de zinco em ambiente de envelhecimento acelerado e de exposição natural (Lumiar/Lisboa e Sines) A cor verde estão indicados os produtos de corrosão encontrados na estação do Lumiar/Lisboa e a azul os encontrados na estação de Sines que não se encontram nos ensaios de envelhecimento acelerado.	45
Tabela 3.7 - Resultados XRD das amostras de alumínio em ambiente de envelhecimento acelerado e de exposição natural (Lumiar/Lisboa e Sines) A cor azul estão indicados os produtos de corrosão encontrados na estação de Sines que não se encontram nos ensaios de envelhecimento acelerado.....	46
Tabela 4.1 - Custos associados aos reagentes.	49
Tabela 4.2 - Custos associados à realização dos ensaios de envelhecimento acelerado e à análise dos produtos de corrosão.	49

Glossário de símbolos e abreviaturas

corr – Corrosão

CNSN – Ensaio de exposição cíclica ao nevoeiro salino neutro, molhagem e secagem

CNSN_DE_DN – Ensaio de exposição cíclica ao nevoeiro salino neutro, molhagem e secagem e gases poluentes (dióxido de enxofre e dióxido de nitrogénio)

CUV_NSN – Ensaio de exposição cíclica à radiação UV/condensação, nevoeiro salino neutro e congelamento

d – Distância interplanar

DE – Ensaio de exposição contínua ao dióxido de enxofre

E – Energia do feixe eletrónico

EDS – Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia / Energy dispersion X-ray spectroscopy

ER – Eletrões retrodifundidos

ES – Eletrões secundários

ICDD – International Centre for Diffraction Data

ISO – International Organization for Standardization

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

JCPDS – Joint Committee for Powder Diffraction Standards

LMR – Laboratório de Materiais e Revestimentos

LNEG – Laboratório Nacional de Energia e Geologia; I. P.

n – Ordem de difração

NSN – Ensaio de exposição contínua ao nevoeiro salino neutro

PIB – Produto Interno Bruto

PORDATA – Base de dados Portugal Contemporâneo

SEM – Microscopia eletrónica de varrimento / Scanning electron microscopy

SEM/EDS – Microscopia eletrónica de varrimento com Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia

TR – Technical report

UV – ultravioleta / Ensaio de exposição cíclica à radiação ultravioleta/condensação

XRD – Difração de raios-X / X-ray diffraction

WCO – World Corrosion Organization

WDS – Wavelength-dispersive X-ray spectroscopy (espectroscopia de raios-X com dispersão de comprimentos de onda)

Z – Número atômico

θ – Ângulo entre o feixe e os planos cristalinos

λ – Comprimento de onda

1. Introdução

1.1 Contextualização

A corrosão é, segundo a definição da IUPAC, uma reação interfacial irreversível de um material com o seu meio ambiente que resulta no consumo do material ou na dissolução de um componente do meio ambiente no seio do material^[1]. Materiais como metais e ligas metálicas são os mais afetados, no entanto, plásticos e betão também podem sofrer processos de degradação^[2]. Assim, à corrosão/degradação estão associados prejuízos económicos e riscos que põem em causa a segurança de pequenas e grandes infraestruturas de aplicação doméstica e industrial. Nesse sentido, é da maior importância o estudo e a proteção dos materiais contra o fenómeno da corrosão.

As últimas investigações da Organização Mundial para a Corrosão, WCO, revelaram que os custos diretos relacionados com a corrosão equivalem a cerca de 3,1 a 3,5% do PIB mundial^[3]. Este valor está apenas relacionado com matérias-primas, equipamentos e serviços de reparação, manutenção e substituição^[3]. Em 2016, segundo dados provisórios da PORDATA, o PIB de Portugal cifrou-se nos 185179,4 M€, podendo afirmar-se, portanto, que em Portugal os custos com a corrosão ascenderam, pelo menos, aos 5740,6 M€^[4]. A WCO afirma ainda que destes custos, cerca de 20 a 25% podiam ser evitados pondo em prática a tecnologia de proteção anticorrosiva existente, o que equivaleria, no caso de Portugal, a uma poupança, no mínimo, de cerca de 1148 M€. Se a estes dados se acrescentarem os custos indiretos da corrosão como os relacionados com despesas ambientais, desperdício de recursos, perdas de produção ou acidentes pessoais, é possível perceber que o impacto económico global da corrosão será bem maior do que o estimado pela WCO^[3].

O trabalho agora desenvolvido teve por objetivo o estudo das velocidades de corrosão e a caracterização dos produtos de corrosão resultantes de quatro materiais estruturais, o aço, o cobre, o zinco e o alumínio, que foram expostos a diferentes tipos de ambientes corrosivos, simulados em laboratório em câmaras de envelhecimento acelerado. Estes materiais são considerados materiais de referência para avaliação da corrosividade ambiental e, por essa razão, foram selecionados uma vez que são representativos dos materiais mais utilizados tanto em ambientes interiores como exteriores. Os resultados obtidos foram, sempre que possível, comparados com os provenientes de amostras sujeitas a exposição natural, previamente estudadas no Laboratório de Materiais e Revestimentos (LMR) do LNEG. I.P.

1.2 Corrosão atmosférica

A corrosão tem diversas definições, umas mais restritivas e ligadas a formas específicas de corrosão, outras mais abrangentes que cobrem várias formas de deterioração dos materiais^[5]. A definição inicial apenas englobava a oxidação dos metais; porém, este conceito foi-se tornando inclusivo de cada vez mais materiais, passando também a constar da definição a destruição e perda de funções de outros materiais como os polímeros, a cerâmica ou os semicondutores.

Estima-se que metade dos custos associados à corrosão são provocados pela corrosão atmosférica^[6], ou seja, o tipo de corrosão que ocorre quando os materiais estão expostos ao ar. A corrosão atmosférica engloba um grande número de processos químicos, eletroquímicos e físicos na região interfacial gás-líquido-sólido^[7]. O facto de existirem processos importantes a ocorrer nas três fases e suas interfaces torna o processo de corrosão atmosférica extremamente complexo. Este tipo de corrosão é, geralmente, desencadeado pela humidade atmosférica, com a formação de uma camada fina de água na superfície do sólido que, com os contaminantes, funciona como eletrólito. Esta camada de água vai ter maior ou menor espessura dependendo da humidade relativa, o que resulta em diversas formas de corrosão atmosférica^[7,8]. Assim, o processo de corrosão pode ocorrer de três formas distintas em função do grau de humidade: seca, húmida e molhada. A primeira ocorre em atmosfera seca, não existindo o filme de eletrólito, e envolve mecanismos de natureza química, com pouco significado no carácter geral do fenómeno. A segunda, e mais frequente, é a húmida que ocorre em atmosferas de humidade relativa inferior a 100%, surgindo uma camada fina de água na superfície do material. Neste caso o mecanismo de formação dos produtos de corrosão é de carácter eletroquímico. Por fim, a corrosão atmosférica molhada ocorre quando a superfície se encontra coberta de filmes visíveis de eletrólito, tendo estes filmes origem na chuva, no nevoeiro ou na formação de orvalho^[8,9].

Para além da humidade relativa, existem outros fatores que influenciam a corrosão atmosférica como o tempo de exposição, a temperatura, a presença de gases contaminantes, a salinidade e o tempo de humedecimento da superfície do material. Assim sendo, diferentes localizações vão ter atmosferas com um nível de corrosividade diferente, tendo os diferentes ambientes sido classificados como rurais, urbanos, industriais, marinhos ou uma combinação dos mesmos. Estes ambientes são descritos da seguinte forma^[10]:

Ambiente rural: este tipo de atmosfera é, geralmente, a menos corrosiva e não contém poluentes químicos, contendo, no entanto, particulados orgânicos e inorgânicos. Os seus principais agentes corrosivos são a humidade, o oxigénio e o dióxido de carbono.

Ambiente urbano: este tipo de atmosfera é semelhante à rural mas com alguma atividade industrial. Para além dos contaminantes da atmosfera rural contém também óxidos de enxofre e nitrogénio, SO_x e NO_x, provenientes de emissões de veículos motorizados e combustíveis domésticos.

Ambiente industrial: estas atmosferas estão associadas a uma intensa atividade industrial em que estão presentes elevadas concentrações de dióxido de enxofre, fosfatos e óxidos de nitrogénio.

Ambiente marinho: neste tipo de atmosfera, iões cloreto, são depositados na superfície dos materiais. Estas atmosferas são bastante corrosivas e a sua corrosividade é dependente da direção e

velocidade do vento, e da distância da orla marítima. Um caso particular deste tipo de atmosfera resulta do uso de sal para evitar o gelo nas estradas de regiões frias do planeta.

Presentemente esta classificação das atmosferas é menos usada, sendo mais utilizada a classificação em termos de categorias de corrosividade (C1-CX), consoante a velocidade de corrosão dos metais de referência, como indicado na norma ISO 9223^[11].

Tabela 1.1 - Descrição das atmosferas típicas relacionadas com as categorias de corrosividade^[adaptado de 11].

Categoria de corrosividade	Corrosividade	Exemplos de atmosferas típicas exteriores
C1	Muito baixa	Zonas secas e frias, ambientes com níveis de poluição e tempo de humedecimento baixos ex. certos desertos, Antártida central
C2	Baixa	Zonas temperadas, atmosferas com níveis de poluição baixos ($\text{SO}_2 < 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) ex. áreas rurais, pequenas cidades
C3	Média	Zonas temperadas, ambientes com níveis de poluição médios (SO_2 entre 5 e 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) ou com algum efeito proveniente dos iões cloreto ex. áreas urbanas, áreas costeiras com baixa deposição de iões cloreto, tais como zonas tropicais e subtropicais, atmosfera com níveis de poluição baixos
C4	Alta	Zonas temperadas, ambientes com poluição elevada (SO_2 entre 30 e 90 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) ou com influência intensa de iões cloreto ex. áreas urbanas poluídas; áreas industriais; áreas costeiras, sem nevoeiro salino ou exposição a sais de degelo Zonas tropicais e subtropicais, atmosfera com níveis de poluição médios
C5	Muito Alta	Zonas temperadas e subtropicais, ambientes com elevados níveis de poluição (SO_2 entre 90 e 250 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) e/ou grande influência de iões cloreto ex. áreas industriais, áreas costeiras e locais de abrigo na costa
CX	Extrema	Zonas tropicais e subtropicais (tempos de humedecimento muito elevados), ambientes com elevados níveis de poluição ($\text{SO}_2 > 250 \mu\text{g}/\text{m}^3$) e/ou grande influência de iões cloreto ex. áreas industriais extremas, áreas costeiras e áreas <i>offshore</i> com contato ocasional com o nevoeiro salino

A forma como os materiais reagem quando expostos à atmosfera varia bastante entre si, sendo a natureza e os mecanismos de formação dos produtos de corrosão também distintos entre si. Deste modo, é importante abordar este tema de forma independente para cada material estudado no presente trabalho.

1.2.1 Aço carbono

O processo de formação de produtos de corrosão no aço é quimicamente complexo, apresentando diferentes produtos intermédios e finais consoante a composição química do aço e as condições do ambiente em que se encontra exposto, nomeadamente o tipo de atmosfera, o pH do meio, a humidade do ar, a frequência dos ciclos húmidos/secos, o grau de oxidação e a temperatura, que regulam o grau de desidratação a que as ferrugens são submetidas^[9]. Os principais oxi-hidróxidos do ciclo corrosivo do aço são apresentados na tabela 1.2^[9].

Tabela 1.2 - Principais oxi-hidróxidos de ferro do ciclo corrosivo do aço com algumas características de identificação^[adaptado de 9].

Designação	Fórmula química	Cor	Sistema cristalográfico	Observações
Lepidocrocite	$\gamma\text{-FeOOH}$	Vermelho acastanhado	Ortorrômbico	Atmosferas urbana, rural, industrial e marinha. Tendência a passar a $\alpha\text{-FeOOH}$ com o tempo de exposição
Goethite	$\alpha\text{-FeOOH}$	Castanho-escuro	Ortorrômbico	Atmosferas urbana, rural, industrial e marinha
Magnetite	Fe_3O_4	Preto	Cúbico	Atmosferas urbana, rural, industrial e marinha. A sua identificação por difração de raios-X (XRD) é difícil devido à sobreposição das riscas de difração com as de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Akaganeite	$\beta\text{-FeOOH}$	(*)	Tetragonal	Atmosfera marinha. Riscas de difração muito bem definidas
Hematite	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Vermelho escuro forte	Hexagonal romboédrico	Atmosferas urbana, rural e industrial
Feroxyhyte	$\delta\text{-FeOOH}$	Castanho	Hexagonal	Atmosferas urbana, rural e industrial
Amorfous Iron Oxihydroxide	$\text{FeO}_x(\text{OH})_{3-x}$ $x=0,4$	(*)	-	Atmosferas urbana, rural e industrial
Maghemite	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Castanho	Cúbico	Produto de corrosão pouco provável. As suas riscas de difração sobrepõem-se com as da magnetite, Fe_3O_4 , pelo que se torna difícil a sua identificação por XRD

(*) Esta informação não consta da referência.

A corrosão atmosférica do aço é um processo bastante complexo. Durante as primeiras horas ou dias de exposição é formada uma camada moderadamente protetora, constituída por vários óxidos e hidróxidos de ferro. De seguida, a adsorção de água e a deposição de gases corrosivos e de partículas quimicamente complexas produzem uma solução eletrolítica na superfície do metal. Os iões Fe^{II}

difundem para a solução, tanto pela oxidação do metal, como pela redução de Fe^{III} . Os processos de oxidação específicos e os efeitos de aniões vestigiais em solução estão representados no esquema da Figura 1.1. As transformações principais são os processos de oxidação e redução que envolvem o Fe^{II} e o Fe^{III} . Os aniões presentes no filme superficial competem pelos catiões de ferro, formando compostos que, ou são solúveis, ou são menos protetores do que os oxi-hidróxidos que seriam formados na sua ausência. A habilidade do ferro em transitar facilmente entre os estados de valência +2 e +3 resulta numa tendência para a formação de complexos de $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$. Os complexos mais comuns são os hidroxissulfatos e os hidroxicloretos. Uma parte destes produtos ficam retidos na superfície do metal mas a maioria destes é perdida por lixiviação^[7].

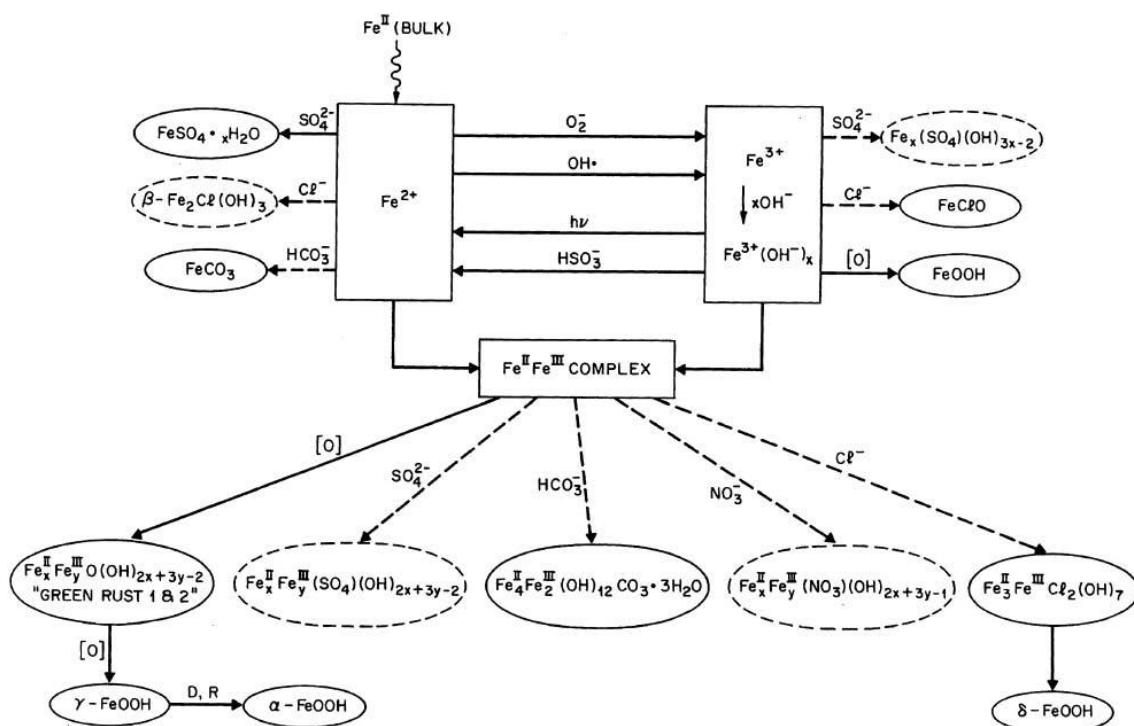


Figura 1.1 - Diagrama esquemático dos processos globais de formação de intermediários e produtos finais na corrosão atmosférica de ferro e aços de baixo teor em liga. A gama de aplicação deste diagrama corresponde ao intervalo de pH aproximado de 3-6, devido ao carácter ácido das camadas de água e gotículas expostas à atmosfera. As espécies representadas dentro de caixas retangulares estão presentes como constituintes da solução; as representadas em caixas ovais estão presentes como precipitados. As caixas ovais e as linhas pontilhadas indicam constituintes ou reações que ainda não foram confirmadas por estudos de laboratório. D e R significam, respetivamente, dissolução e reprecipitação.^[7]

1.2.2 Cobre

Quando o cobre é exposto a atmosferas naturais começa por perder o seu brilho característico e escurecer: forma-se em geral um filme bem aderente ao metal base, de cor escura que com o tempo passa a verde-acastanhado, verde-azulado e finalmente a verde. O filme que se forma é designado por patina de cobre. O nome deriva do nome dado pelos Romanos ao depósito verde encontrado com frequência nos pratos de cobre, bronze ou latão^[7,9].

A cor, morfologia e textura das patinas dependem da natureza e proporção dos seus constituintes químicos, os quais, por sua vez, dependem de vários fatores, tais como: natureza e concentração das espécies existentes na atmosfera, tempo de exposição da amostra, condições climáticas, etc.^[9,12]. O cobre ao oxidar-se forma iões Cu^+ e/ou Cu^{2+} que ao interagirem com as espécies atmosféricas agressivas conduzem à formação dos respetivos óxidos e/ou hidróxidos, sulfatos, cloretos, nitratos, sulfuretos, carbonatos, oxalatos, etc. – tabela 1.3^[9].

Tabela 1.3 - Principais elementos de caracterização dos produtos de corrosão do cobre^[adaptado de 9].

Designação	Fórmula química	Cor	Sistema cristalográfico	Observações
Copper(I) Oxide	Cu_2O	Vermelho	Ortorrômico	Formam-se logo no início do período de exposição das amostras
Cuprite	Cu_2O	Vermelho	Cúbico	Detetados por XRD em amostras com alguns meses de exposição
Copper(II) Oxide	CuO $\text{Cu}(\text{OH})_2$ $\text{CuO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Vermelho	(*)	(*)
Chalcocite	Cu_2S	Preto	Monoclínico	Ocasionalmente encontrado em patinas formadas em áreas urbanas
Covelite	CuS	Preto	Hexagonal	
Brochantite	$\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$	Azul	Monoclínico	É o componente predominante nas patinas verdes. Forma-se após tempos de exposição longos
Posnjakite	$\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Azul	Monoclínico	Coexiste com ou transforma-se em brochantite
Atacamite	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$	Branco	Ortorrômico	Abundante nas patinas formadas em atmosferas expostas a ambientes marítimos

(*) Esta informação não consta da referência.

O Cu^{II} é, de acordo com a terminologia de ácidos e bases fortes e fracos de Lewis, um ácido intermédio, o que lhe permite coordenar-se tanto com bases de Lewis fortes como fracas. No entanto, em condições atmosféricas exteriores as bases de Lewis mais importantes que se coordenam com o cobre são os iões sulfato e cloreto^[7].

O óxido de cobre(I) é o primeiro produto de corrosão atmosférica a formar-se no cobre. Nalguns estudos é, porém, reportada a rápida formação inicial de óxido de cobre(II), tenorite (CuO). No entanto, este composto é conhecido por reagir rapidamente em condições atmosféricas com constituintes gasosos, em particular com o SO_2 , transformando-se em compostos mais estáveis. O crescimento do filme inicial de Cu_2O pode chegar a algumas dezenas de micrómetros e cobrir a totalidade da superfície, passando a cor metálica característica do cobre a castanho baço ou até mesmo preto ao fim de apenas uns meses^[7].

Em atmosferas ricas em enxofre, cloro ou uma combinação de ambos, a patina de cobre adquire, respetivamente, uma cor esverdeada ou turquesa. Neste tipo de condições os produtos de corrosão formam-se no topo do filme de Cu_2O e são relativamente estáveis e com baixa solubilidade. Assim, a patina formada tem um caráter protetor que pode durar décadas^[7,12].

1.2.3 Zinco

O zinco é um dos metais regularmente expostos a atmosferas interiores e exteriores. Uma grande parte da sua utilização está relacionada com aplicações em que as suas propriedades corrosivas favoráveis são aproveitadas e também com o seu custo relativamente baixo^[7].

O estudo da corrosão do zinco esteve, historicamente, relacionado com o estudo da corrosão do latão ou do aço galvanizado. Apenas mais recentemente tem sido estudado o comportamento do metal puro, tendo sido concluído que após a exposição inicial do zinco a uma dada atmosfera, é formado rapidamente um filme fino de hidróxido de zinco. Após exposição continuada este filme é transformado em vários produtos diferentes^[7,12].

A velocidade de corrosão do zinco é, em geral, mais elevada do que a do cobre e menos do que a da maioria dos aços não ligados. A sua superfície fica totalmente coberta com produtos de corrosão ao fim de algumas horas ou dias^[7].

Muitos metais formam filmes protetores na sua superfície após a exposição a uma dada atmosfera, no entanto, não é esse o caso do zinco. Estudos detalhados mostram que a velocidade de corrosão do zinco não diminui com o tempo e o metal aparenta ser reativo às mudanças de concentração das espécies corrosivas presentes no ambiente em que se encontra ^[7].

Em termos de morfologia o zinco, em condições de baixa velocidade de corrosão, apresenta um filme uniforme, algo nodular e de grão fino. Quando a corrosão se dá com maior velocidade, é imposto um processo sequencial de dissolução, concentração, redistribuição e precipitação no material nodular subjacente. Este processo produz estruturas de grande dimensão na superfície do metal e ocorre durante as fases de secagem^[7].

A composição do filme superficial formado pela corrosão atmosférica não é constante em espessura para o interior do material e varia consoante o ambiente e o tempo de exposição. A camada

externa do filme é, normalmente, rica em enxofre (no caso de ambientes rurais, urbanos ou industriais) e/ou em íons cloreto (no caso de ambientes marítimos). A camada interior é, por sua vez, rica em carbono, o que é condizente com a formação de carbonato de zinco^[7].

De um modo geral, na interação do zinco com a atmosfera, o primeiro passo é a formação de óxidos e hidróxidos, principalmente Zn(OH)_2 . A interação com o CO_2 da atmosfera, em soluções superficiais neutras, leva à formação de carbonatos e hidroxicarbonatos de zinco. A perda de zinco da camada de corrosão dá-se através de dois possíveis mecanismos, sendo o mais simples o da dissolução dos sais de zinco pelas águas da chuva de pH 5-6 (o intervalo de pH natural em atmosferas não contaminadas), seguido de lixiviação da superfície do metal. O outro mecanismo acontece em atmosferas urbanas ou industriais, nas quais a concentração de nitrogénio e enxofre é mais elevada. A alta acidez típica do nevoeiro, nuvens ou chuvas urbanas provoca a dissolução dos sais de zinco em qualquer um dos potenciais produtos de corrosão, apresentados na tabela 1.4, tal como ZnSO_4 , $\text{Zn(NO}_3)_2$ ou ZnCl_2 . A retenção de produtos de corrosão na superfície do zinco apenas ocorre com a formação de hidróxidos mistos, devido à sua baixa solubilidade^[7].

Estudo da corrosividade de materiais em ambientes de envelhecimento acelerado

Tabela 1.4 - Principais elementos de caracterização dos produtos de corrosão do zinco.

Designação	Fórmula química	Cor	Sistema cristalográfico	Observações
Zincite ^[7,9]	ZnO	De amarelo alaranjado a vermelho	Hexagonal	Primeiro produto de corrosão do zinco ao expor-se à atmosfera
Zinc Hydroxide ^[9]	β -Zn(OH) ₂	Branco	Ortorrômbico	
Hydrozincite ^[7,9]	Zn ₅ (CO ₃) ₂ .(OH) ₆	Branco a cinzento	Monoclínico	Aparece ao imergir zinco em água após poucos segundos. Ao ar começa a aparecer aos dois dias de exposição e aos catorze dias a superfície está totalmente coberta, transformando-se rapidamente noutros produtos de corrosão. Ocorre em atmosfera urbana, industrial, rural e marinha
Bianchite ^[7,9]	ZnSO ₄ •6H ₂ O	Incolor	Monoclínico	Ocorre em atmosfera urbana, industrial
Hydrated Zinc Sulfate ^[9]	6Zn(OH) ₂ •ZnSO ₄ •4H ₂ O			Ocorre em atmosfera urbana, industrial
Simonkolleite ^[7,9]	Zn ₅ (OH) ₈ Cl ₂ •H ₂ O	Incolor	Hexagonal	Ocorre em atmosfera industrial e marinha
Zinc Chlorohydroxisulfate ^[7,9]	Zn ₄ Cl ₂ (OH) ₄ SO ₄ •5H ₂ O		Monoclínico	Ocorre em atmosfera industrial, rural e urbana
Osakaite ^[13]	Zn ₄ (OH) ₆ SO ₄ •5H ₂ O		Triclínico	
Gordaíte ^[7]	NaZn ₄ Cl ₆ SO ₄ •6H ₂ O	Incolor	Trigonal	
Smithsonite ^[7]	ZnCO ₃	Incolor	Hexagonal	

1.2.4 Alumínio

O alumínio puro exposto ao ar ou à água resiste bem à corrosão atmosférica devido à formação rápida de um filme de óxido de alumínio, estável na gama de pH entre 4 e 8,5^[9]. Após uma exposição continuada, o filme de óxido formado pode crescer e ser transformado noutros produtos de corrosão^[7]

– Tabela 1.5. Apesar da sua baixa velocidade de corrosão, quando comparada com outros metais, esta aumenta em atmosferas marinhas – devido à elevada concentração de iões Cl^- – e, principalmente, em atmosferas urbanas – devido sobretudo à elevada concentração de iões SO_4^{2-} ^[7].

A corrosão do alumínio e suas ligas ocorre normalmente de forma localizada, em pontos “fracos” do filme de óxido formado (*i.e.*, defeitos onde o filme não recobre a superfície do alumínio ou fá-lo de uma maneira deficiente, deslocções existentes no óxido, limites de grão, etc.). Contudo, se as soluções forem muito ácidas ou muito alcalinas pode ocorrer dissolução total do filme de óxido. Esta situação, no entanto, só é suscetível de ocorrer em condições especiais, como é o caso da existência de chuvas muito ácidas ou em sítios onde a química local gera quantidades elevadas de iões H^+ (caso, por exemplo, do interior das picadas e interstícios)^[9].

Tabela 1.5 - Principais elementos de caracterização dos produtos de corrosão do alumínio^[adaptado de 7].

Designação	Fórmula química	Sistema cristalográfico
Aluminum oxide	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Cúbico
Boehmite	$\text{AlO}(\text{OH})$	Ortorrômbico
Gibbsite	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Monoclínico
Hydrated Aluminum Sulfate	$\text{Al}_x(\text{SO}_4)_y \cdot \text{H}_2\text{O}$	Amorfo
Aluminum Chloride	AlCl_3	Monoclínico
Dawsonite	$\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$	Ortorrômbico

De um modo geral, a corrosão atmosférica do alumínio segue quatro passos: o primeiro é a interação entre a água e o óxido de alumínio formado inicialmente, formando uma camada de AlOOH porosa. De seguida, dá-se a adsorção de iões sulfato e/ou cloreto na superfície oxidada causando a dissolução dos óxidos ou a formação de picadas. A terceira etapa é a formação de sulfato de alumínio amorfo, na presença de iões sulfato, e a sua possível transformação em hidroxissulfato de alumínio. Por fim, dá-se a formação de cloreto e hidroxícloreto de alumínio solúveis e a possível reconversão no hidróxido de alumínio inicial^[7].

1.3 Avaliação da proteção anticorrosiva

Para que seja possível estabelecer o tempo de vida útil de novos materiais, componentes, produtos e tecnologias, a avaliação da proteção anticorrosiva é da maior importância. Podem ser usadas diferentes metodologias de ensaio, tais como ensaios de envelhecimento artificial e natural, ensaios eletroquímicos que permitem avaliar os mecanismos e o comportamento anticorrosivo relativo dos materiais para uma dada aplicação, para o desenvolvimento de estratégias para proteção de materiais e para recolher informação sobre a corrosividade de ambientes e/ou de condições operacionais específicas^[14].

1.3.1 Métodos não eletroquímicos

Os ensaios de envelhecimento natural permitem o estudo dos materiais em condições reais e, nessa medida, a obtenção de resultados mais fiáveis em termos do comportamento anticorrosivo dos materiais. Estes ensaios são muitas vezes complementados com estudos de caracterização físico-química em laboratório e correlacionados com dados climáticos e de poluição medidos em contínuo nas estações de exposição natural^[14].

No entanto, para que estes ensaios sejam fidedignos, é necessário um longo período de exposição, o que é muitas vezes incompatível com as necessidades das empresas para a introdução rápida de novos produtos no mercado. Para além disso, estes ensaios são também sensíveis a alterações climáticas, mesmo para a mesma região, o que provoca dificuldades acrescidas na comparação entre diferentes ensaios. Neste sentido, é necessário que existam ensaios mais rápidos e com maior reprodutibilidade e que possam ser correlacionados com os ensaios de envelhecimento natural^[14,15].

Assim, foram desenvolvidos ensaios de envelhecimento acelerado que simulam, em laboratório, os ambientes corrosivos a que os materiais estão sujeitos quando expostos à atmosfera. Estes ensaios têm a vantagem de estudar, individualmente ou de forma combinada, os diferentes agentes corrosivos que influenciam a corrosão atmosférica dos materiais, que são usados em concentrações mais elevadas do que as observadas na exposição natural, diminuindo assim o tempo necessário para se observarem os fenómenos de corrosão.^[7,8] No entanto, é preciso ter em conta que ao aumentar em excesso a agressividade das condições a que as amostras são expostas nos ensaios de envelhecimento acelerado, isso pode resultar, *a posteriori*, numa fraca correlação entre estes ensaios e os que ocorrem em ambiente real^[15].

No planeamento de um ensaio de envelhecimento acelerado é importante ter em consideração vários fatores que podem influenciar a reprodutibilidade do ensaio, tais como a preparação das amostras, a humidade relativa do ar, a temperatura, o tempo de exposição e os agentes corrosivos a que os materiais são expostos durante o ensaio, bem como a sua concentração^[7].

É neste contexto das metodologias de ensaio que é muito importante uma abordagem normativa porque permite obter resultados mais reprodutíveis, promove um entendimento técnico-científico comum, reflete a investigação, o desenvolvimento e a inovação dos materiais e dos produtos, sendo também uma excelente base para a certificação e as avaliações de conformidade^[16].

Neste sentido, no decorrer deste trabalho recorreu-se, sempre que possível, a metodologias normativas reconhecidas internacionalmente.

1.3.2 Métodos eletroquímicos

Na avaliação da proteção anticorrosiva de materiais, os métodos eletroquímicos também são muito utilizados uma vez que permitem estudar os mecanismos de corrosão, assim como as velocidades de corrosão^[17].

Alguns dos ensaios eletroquímicos mais utilizados neste âmbito são as técnicas de polarização linear, as curvas de polarização potenciodinâmicas, o potencial em circuito aberto e a espectroscopia de impedância eletroquímica^[17].

1.4 Técnicas de caracterização dos produtos de corrosão

A caracterização morfológica e química dos materiais expostos a processos de corrosão tem como objetivo a identificação dos processos químicos associados a este fenómeno através da análise dos produtos de corrosão, da avaliação da extensão da superfície corroída, da distribuição e associação espacial das alterações químicas verificadas e da avaliação da extensão em espessura das alterações observadas. A complexidade da região afetada pelo processo de corrosão depende também da microestrutura inicial dos materiais considerados^[9].

Assim, para o estudo das alterações superficiais dos materiais por processos de corrosão, são especialmente importantes as técnicas de caracterização que permitam analisar as alterações físicas e químicas da superfície e a sua progressão em espessura para o interior do material, e que simultaneamente tenham elevada resolução espacial lateral e/ou em espessura^[9].

1.4.1 SEM/EDS

O microscópio eletrónico de varrimento (SEM), associado a uma unidade de deteção de raios-X (EDS), é um instrumento de larga utilização no apoio à investigação, desenvolvimento e controlo de qualidade de materiais e tem especial interesse no estudo de processos de corrosão^[9]. O interesse nesta técnica de caracterização deve-se à possibilidade de obter informação sobre a morfologia/topografia e a composição química local do material com reduzidas exigências quanto às características e preparação das amostras. As amostras em estudo podem ser de grandes dimensões (alguns centímetros) e ter superfície irregular, sendo as únicas restrições a estabilidade em condições de alto vácuo em que as amostras são observadas e a necessidade de serem eletronicamente condutoras. No caso de amostras eletronicamente não condutoras, a sua superfície pode ser revestida, por vaporização, por um filme fino condutor.^[9]

O princípio de funcionamento do microscópio eletrónico de varrimento consiste no varrimento da superfície da amostra, por um feixe eletrónico finamente focado, resultando numa imagem num monitor, em que o brilho em cada ponto resulta da intensidade do sinal emitido pela amostra.

Cada elétron primário penetra a superfície do material e sofre os efeitos de diferentes interações até perder a totalidade da sua energia no interior da amostra ou sair para o seu exterior. Neste processo, os vários fenômenos de interação dão origem à emissão de vários elétrons e de raios-X, numa vasta gama de energias, que podem emergir de diferentes regiões da amostra consoante a respetiva energia, como ilustra a Figura 1.2^[adaptado de 18]. A deteção dos vários sinais associados, permite obter imagens com diferentes informações, sempre que se encontrem disponíveis os detetores adequados e à microscopia eletrónica esteja associada um espectrómetro de raios-X. Contudo, a interpretação correta das imagens obtidas, requer a noção da forma como as mesmas foram adquiridas e o conhecimento das características da amostra, bem como dos parâmetros instrumentais, os quais condicionam a intensidade do sinal registado por cada detetor^[19].

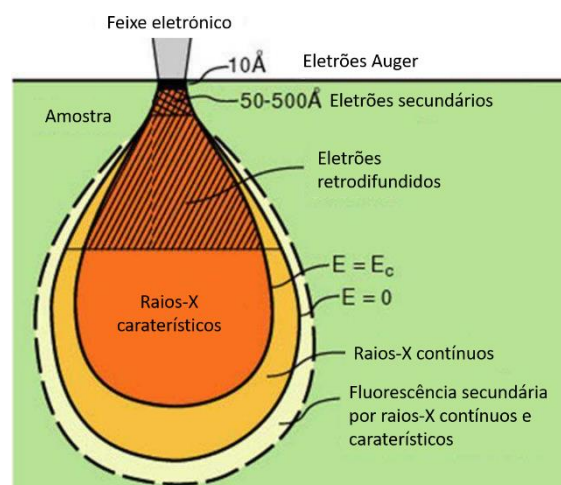


Figura 1.2 - Volume relativo de emissão para as diferentes radiações^[adaptado de 18].

Os elétrons de baixa energia emitidos da superfície da amostra são designados genericamente por elétrons secundários (ES) e têm origem na interação dos elétrons primários e retrodifundidos (ER) com os elétrons de menor energia de ligação. Devido à sua reduzida energia, os ES provêm necessariamente da vizinhança próxima do ponto de impacto do feixe eletrônico e de uma profundidade que não ultrapassa algumas dezenas de nanómetros. Estes constituem o sinal mais utilizado na obtenção de imagens em SEM, que se caracterizam por um forte contraste topográfico, apresentando o relevo da amostra um aspeto semelhante ao que teria a observação visual direta ou com uma lupa, com um reforço acentuado dos efeitos de bordo, o que se traduz na intensificação do brilho das regiões correspondentes a bordos delgados – Figura 1.3^[9].

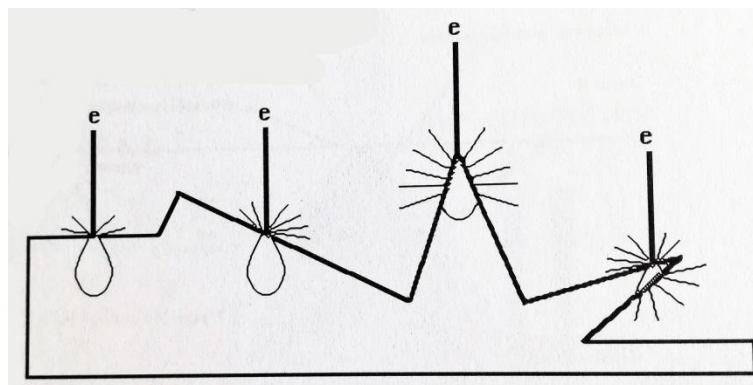


Figura 1.3 - Influência da topografia na intensidade de emissão de elétrons secundários^[9].

A designação de elétrons retrodifundidos é atribuída aos elétrons emergentes da superfície da amostra com energia elevada, próxima da energia dos elétrons primários, que resultam de interações elásticas, ou com perdas reduzidas de energia. Estes elétrons são emitidos de camadas relativamente profundas das amostras (algumas centenas de nm), pelo que a resolução das imagens obtidas depende da energia do feixe incidente e do número atômico médio local do material – Figura 1.4^[9].

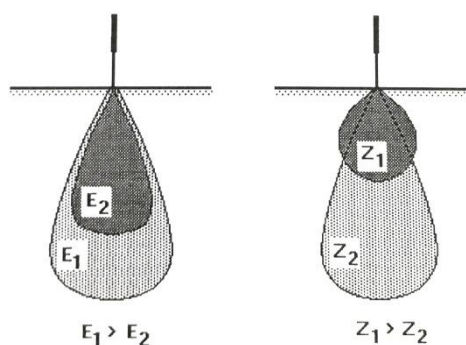


Figura 1.4 - Efeito da energia do feixe eletrónico (E) e do número atômico (Z)^[9].

As características das imagens de ER são utilizadas como primeira forma de análise para explorar a diferenciação local da composição química – efeito do número atômico – e orientam a seleção das diferentes regiões a analisar por microanálise de raios-X^[9].

A microanálise por raios-X é um processo de caracterização da composição química elementar de uma amostra, com base na análise do espectro de emissão local de raios-X, utilizando como radiação primária ionizante um feixe de elétrons. Esta análise pode ser realizada recorrendo a espectrómetros, os quais baseiam o seu modo de funcionamento na medida direta da energia de cada fóton absorvido – espectrometria de dispersão de energias (EDS) – ou na determinação da intensidade correspondente a cada comprimento de onda – espectrometria de dispersão de comprimento de onda (WDS)^[9].

Os EDS são particularmente adequados para associação aos equipamentos de microscopia eletrônica de varrimento, em que interessa associar a microanálise por raios-X à observação com alta resolução de amostras com morfologia complexa^[9].

1.4.2 XRD

A difração de raios-X (XRD) é uma técnica de análise superficial com grande utilidade na caracterização de materiais. O seu uso é baseado no facto do espectro de XRD ser único para cada substância cristalina, permitindo assim a caracterização estrutural e a identificação das fases presentes numa amostra.

A dispersão dos raios-X que embatem num objeto ocorre em todas as direções do espaço. No entanto, apenas alguns destes ângulos resultam numa interferência construtiva entre as ondas resultantes. Estes ângulos são os que seguem a Lei de Bragg – Equação 1.1:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1.1)$$

em que n é um número inteiro que representa a ordem de difração, λ é o comprimento de onda da radiação, θ é o ângulo formado entre o feixe incidente e os planos cristalinos e d é a distância interplanar. Assim, para um dado comprimento de onda, λ , e uma distância entre cada família de planos reticulares, d , há apenas um ângulo θ para o qual os raios estão em fase^[9] – Figura 1.5.

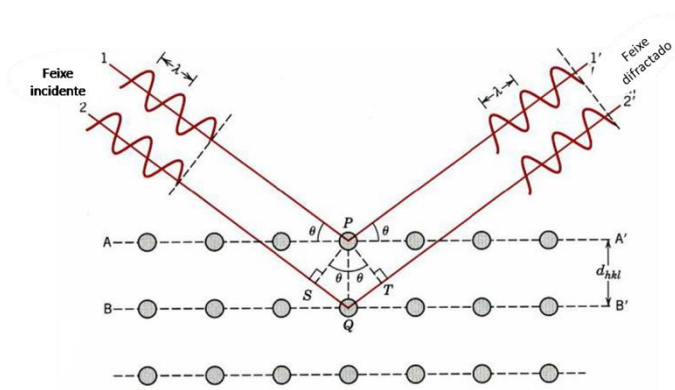


Figura 1.5 - Geometria da difração de raios-X monocromáticos por uma família de planos paralelos, segundo a Lei de Bragg^[adaptado de 20].

A interpretação dos difratogramas obtidos (intensidade em função de d ou de 2θ) permite a identificação das fases presentes numa amostra, através da comparação dos valores obtidos da distância interplanar e da intensidade das reflexões com os compilados numa base de dados como a da JCPDS (*Joint Committee for Powder Diffraction Standards*)^[9].

Este trabalho teve como objetivo avaliar as velocidades de corrosão dos materiais, aço, cobre, zinco e alumínio, e os produtos de corrosão que se formaram após exposição a ambientes de envelhecimento acelerado com diferentes contaminantes. Deste modo, será possível conhecer, comparativamente, a corrosividade e melhor seleccionar os ensaios para avaliação da proteção

anticorrosiva de diferentes estruturas metálicas usadas para diferentes fins. Para avaliar as velocidades de corrosão nos diferentes ambientes foram selecionados 6 ensaios diferentes de envelhecimento acelerado com base em metodologias normativas internacionais (normas ISO), tendo em conta a sua extensa aplicação industrial. Após a avaliação das velocidades de corrosão dos quatro materiais metálicos de referência, procedeu-se à caracterização dos produtos de corrosão formados através de microscopia eletrónica de varrimento (SEM/EDS) e de difração de raios-X (XRD) em quatro dos ensaios considerados mais relevantes, como adiante se explanará.

2. Procedimento experimental

2.1 Materiais de referência

A composição e dimensão dos materiais de referência utilizadas neste trabalho são apresentadas na tabela 2.1:

Tabela 2.1 - Composição e dimensão dos provetes usados como materiais de referência

Materiais de referência	Composição /%	Dimensão dos provetes /mm
Aço*	Carbono – 0,06	150x70x1,5
	Manganês – 0,45	
	Fósforo – 0,03	
	Enxofre – 0,03	
Cobre	99,9	70x50x1
Zinco	99,9	70x50x1
Alumínio	99,5	100x70x1

*Tipo CR4 de acordo com a norma ISO 3574^[21].

Antes dos provetes, *i.e.*, das amostras para ensaio de um dado material^[22], serem introduzidos nas diferentes câmaras de envelhecimento acelerado foi necessário proceder à sua marcação, medição da área exposta aos agentes corrosivos, desengorduramento e pesagem.

A marcação dos provetes foi efetuada no seu verso, por punção, através de numeração sequencial de 1 a 29 para cada material. A utilização deste código mais simples foi possível devido à facilidade de distinguir todos os materiais estudados, quer a nível da dimensão, quer do seu aspeto visual. Caso não fosse possível esta distinção dos diversos materiais, teria sido necessário a introdução de um código alfanumérico para a sua marcação.

Após a marcação dos provetes, procedeu-se à medição das suas três dimensões, comprimento, largura e espessura, utilizando um paquímetro digital Mitutoyo ABSolute Digimatic Caliper. Cada dimensão do provete foi medida em cinco pontos diferentes e utilizada a média para o cálculo da área de ensaio.

Estas duas fases de preparação dos provetes foram realizadas inicialmente para todo o trabalho experimental. No entanto, as duas fases de preparação seguintes, desengorduramento e pesagem, foram realizadas o mais próximo possível do início dos ensaios de envelhecimento acelerado para evitar qualquer fenómeno prévio de corrosão por contato com a atmosfera do laboratório, minimizando assim os erros associados à determinação da velocidade de corrosão.

Durante a fase de desengorduramento, os provetes foram limpos com papel embebido em etanol para retirar a maior parte da sujidade da sua superfície e posteriormente foram submersos em xileno, num banho de ultrassons, durante 10 minutos, como recomendado nos procedimentos internos do laboratório. A seguir foram de novo passados por etanol, secos com um secador, envolvidos em papel e guardados num exsicador até à sua pesagem.

Para a pesagem dos provetes usou-se uma balança Mettler AT400 (precisão $\pm 0,0001$ g). O verso de cada provete foi posteriormente protegido com plástico aderente, tendo todos os provetes sido novamente envolvidos em papel e guardados no exsicador. A necessidade desta proteção deve-se à exposição dos provetes aos agentes corrosivos nas câmaras de teste não ser uniforme em todas as direções do espaço. Assim ao ser protegido o verso dos provetes garante-se que toda a área em estudo é exposta à mesma concentração dos agentes corrosivos. Também não foi feita qualquer proteção adicional às arestas.

2.2 Ensaios de envelhecimento acelerado

Tal como foi referido anteriormente, foram escolhidos seis ensaios diferentes de envelhecimento acelerado. Esta escolha teve por base a extensa aplicação em diferentes setores industriais como “garantia” da proteção anticorrosiva dos diferentes materiais, tanto para controlo de qualidade, como para o desenvolvimento de produtos, assim como a existência de um relatório técnico da ISO, o ISO/TR 16335^[15] que separa em categorias os vários ensaios de envelhecimento acelerado e indica quais os campos de aplicação em que estes devem ser usados e as metodologias a seguir em cada caso. Assim, neste trabalho optou-se por propor e agrupar os ensaios de envelhecimento acelerado da seguinte forma:

A – Ensaios de exposição contínua a nevoeiro salino, ex: ISO 9227^[23]

B – Ensaios com ciclos de molhagem/secagem e nevoeiro salino, ex: ISO 14993^[24]

C – Ensaios de exposição contínua a altas concentrações de gases poluentes (dióxido de enxofre) em atmosfera húmida, ex: ISO 3231^[25]

D – Ensaios de ciclos com exposição contínua a altas concentrações de gases poluentes (dióxido de enxofre e de nitrogénio), ciclos de molhagem/secagem e curtos períodos de exposição a nevoeiro salino, ex: ISO 21207^[26]

E – Ensaios de ciclos envolvendo exposição à radiação UV/condensação, ex: ISO 16474-3^[27], e radiação UV/condensação, nevoeiro salino neutro, molhagem/secagem/congelamento ISO 12944-9^[28]

Algumas normas ISO e especificações definem o número total de horas a que um material deve ser exposto aos agentes corrosivos em câmaras (ensaio contínuo) ou o número de ciclos (ensaio cíclico). Quando são referidos ciclos estes são em alguns casos, divididos em etapas de sete dias

que correspondem ao tempo durante o qual os materiais passarão por todas as diferentes condições ambientais. Neste trabalho, foi realizado apenas um ciclo de sete dias (168 horas) em todos os ensaios para que os resultados da corrosividade dos diferentes métodos de ensaio fossem comparáveis e foram usados quatro provetes (réplicas) para cada ensaio, de cada material de referência. Sempre que possível, as quatro réplicas de cada material foram distribuídas pelos quatro quadrantes das câmaras de ensaio para contemplar todo o ambiente de exposição dentro da câmara.

2.2.1 Ensaio de exposição contínua ao nevoeiro salino neutro (NSN)

A realização deste ensaio teve como objetivo a avaliação da velocidade de corrosão dos diferentes materiais por exposição a uma solução atomizada de cloreto de sódio. Este ensaio foi realizado de acordo com a norma ISO 9227^[23], numa câmara Erichsen 606 de 400L – Figura 2.1. A concentração da solução salina foi de 5% de cloreto de sódio, e a norma indica que os valores de pH têm que estar entre 6,5 e 7,2 e que a temperatura seja de 35 ± 2 °C. Foi verificado o cumprimento destes parâmetros durante todo o ensaio. Os provetes foram colocados em suportes, garantindo um ângulo entre 15° e 25° em relação à vertical.



Figura 2.1 - Câmara de ensaio para exposição ao nevoeiro salino neutro.

2.2.2 Ensaio de exposição cíclica ao nevoeiro salino neutro, molhagem e secagem (CNSN)

A realização deste ensaio teve como objetivo a avaliação da velocidade de corrosão dos diferentes materiais numa combinação de ambiente marinho com ciclos de molhagem/secagem. Este ensaio foi realizado de acordo com a norma ISO 14993^[24], numa câmara Q-Panel Q-FOG/CT600 – Figura 2.2. Este ensaio foi dividido em ciclos de três períodos, em que no primeiro os provetes foram expostos a 2 h de nevoeiro salino, nas mesmas condições da ISO 9227^[23]; o segundo período, de condições de secagem, corresponde a 4 h à temperatura de 60 ± 2 °C e humidade relativa inferior a 30%; o terceiro período, de condições de molhagem, corresponde a 2 h à temperatura de 50 ± 2 °C e humidade relativa superior a 95%. Estes ciclos foram repetidos até serem atingidos os sete dias de ensaio.



Figura 2.2 - Câmara de ensaio para a exposição ao nevoeiro salino com ciclos de molhagem e secagem.

2.2.3 Ensaio de exposição contínua a dióxido de enxofre (DE)

A realização destes ensaios teve como objetivo a avaliação da velocidade de corrosão dos diferentes materiais por exposição a atmosferas húmidas contendo dióxido de enxofre segundo a norma ISO 3231^[25]. Este ensaio foi realizado numa câmara VLM CT 400-AIR-TD-A – Figura 2.3 – em que cada etapa do ensaio foi de 24 h, das quais 8 h de aquecimento a 40 ± 3 °C seguidas de 16 h de arrefecimento, envolvendo um volume de 0,2 L de dióxido de enxofre que corresponde a 0,067% de SO₂ v/v. Os provetes foram colocados em suportes, na posição vertical.



Figura 2.3 – Câmara de ensaio para exposição a dióxido de enxofre.

2.2.4 Ensaio de exposição cíclica ao nevoeiro salino neutro, molhagem e secagem e gases poluentes (dióxido de enxofre e dióxido de nitrogénio) (CNSN DE DN)

A realização deste ensaio teve como objetivo a avaliação da velocidade de corrosão dos diferentes materiais numa combinação de ambientes industrial, marinho e com ciclos de molhagem/secagem. Este ensaio foi realizado de acordo com a norma ISO 21207-Método A^[26], tendo o ciclo sido dividido

em 3 etapas: na primeira os provetes foram submetidos a 2 h de nevoeiro salino, nas condições referidas na norma ISO 9227^[23], seguidas de 22 h de secagem em ambiente de laboratório, à temperatura e humidade relativa controladas de, respetivamente, 23 ± 2 °C e $50 \pm 5\%$; na segunda etapa, os provetes foram colocados numa câmara Weiss WK3-340/0-BSB – Figura 2.4 – e expostos a uma concentração de 1,5 ppm de NO₂ e 0,5 ppm de SO₂, a uma temperatura de 25 ± 1 °C, durante 120 h, seguida da última etapa de 24 h de secagem em ambiente de laboratório, também à temperatura e humidade relativa controladas de, respetivamente, 23 ± 2 °C e $50 \pm 5\%$.



Figura 2.4 – Câmara de ensaio para a exposição a gases poluentes (dióxido de enxofre e dióxido de nitrogénio).

2.2.5 Ensaio de exposição cíclica à radiação UV/condensação (UV)

A realização deste ensaio teve como objetivo a avaliação da velocidade de corrosão dos diferentes materiais num ambiente que simula a exposição à luz solar com condensação. Este ensaio foi realizado de acordo com a norma ISO 16474-3, segundo o ciclo 1 do Método A^[27]. Este ensaio foi realizado numa câmara Q-LAB QUV/SPRAY – Figura 2.5, e foi dividido em 2 etapas: na primeira os provetes foram expostos durante 4 h a radiação UVA, de $\lambda = 340$ e potência de $0,83 \text{ Wm}^{-2}$, e à temperatura de 60 ± 3 °C e, no segundo, à temperatura de 50 ± 3 °C sem radiação durante, também 4 h. Estas fases foram repetidas até serem atingidos os sete dias de ensaio (168 horas – 1 ciclo).



Figura 2.5 – Câmara de ensaio para a exposição a radiação UV.

2.2.6 Ensaio de exposição cíclica à radiação UV/condensação, nevoeiro salino neutro e congelamento (CUV NSN)

A realização deste ensaio teve como objetivo a avaliação da velocidade de corrosão dos diferentes materiais numa combinação de ambiente marinho com exposição a radiação UV e congelamento. Este ensaio que foi realizado de acordo com a norma ISO 12944-9^[28], foi dividido em três ciclos: no primeiro os provetes foram expostos a 72 h de radiação UV seguindo o mesmo ciclo usado no ensaio anterior (UV), numa câmara Q-LAB QUV/SPRAY – Figura 2.5, seguidas de 72 h de exposição a nevoeiro salino, nas condições referidas na norma ISO 9227^[23], terminando com 24 h de exposição a baixa temperatura, *i.e.*, a -20 ± 2 °C.

2.3 Remoção dos produtos de corrosão

O procedimento seguido para a remoção dos produtos de corrosão formados durante os ensaios de envelhecimento acelerado foi o descrito pela norma ISO 8407^[29]. Esta norma refere que os provetes devem sofrer uma limpeza mecânica, sob água corrente, para a remoção de produtos de corrosão pouco aderentes e, caso os produtos de corrosão não sejam totalmente removidos, deve proceder-se posteriormente a uma limpeza química (decapagem). A limpeza do verso dos provetes, após retirar a película aderente, foi feita com etanol para se evitar a influência de quaisquer resquícios de cola na massa pesada de cada provete. Na Tabela 2.2 estão descritos os procedimentos de decapagem usados para cada um dos materiais de referência utilizados neste trabalho.

Tabela 2.2 – Procedimento de decapagem usados para os materiais de referência após a exposição ao agente corrosivo.

Materiais de referência	Procedimento de decapagem		
	Reagentes	Tempo /minutos	Temperatura / °C
Aço carbono não ligado	500 mL Ácido clorídrico		
	3,5g Hexametenotetramina	10	20-25
	Água destilada até perfazer 1000 mL		
Zinco	250g Glicina		
	Água destilada até perfazer 1000 mL	5	20-25
	(solução saturada)		
Cobre	50g Ácido amidossulfônico	6	20-25
	Água destilada até perfazer 1000 mL		
Alumínio	Ácido nítrico	3	20-25

Posteriormente, os provetes foram novamente pesados e guardados no exsiccador.

2.4 Cálculo da velocidade de corrosão

A velocidade de corrosão, calculada pelo método gravimétrico, foi efetuada para cada um dos quatro materiais de referência em função do ensaio realizado.

A velocidade de corrosão, em $\text{gm}^{-2}\text{dia}^{-1}$, foi calculada da seguinte forma:

1. Calculou-se a área exposta de cada provete, medindo as várias dimensões com um paquímetro;
2. Pesou-se cada provete antes do ensaio de envelhecimento acelerado e após a decapagem e calculou-se a diferença entre eles;
3. Dividiu-se o valor da perda de massa pela área do provete e pelos sete dias de ensaio.

Calculou-se a média e o desvio padrão dos resultados dos três provetes usados para o cálculo da velocidade de corrosão, tendo sido o quarto provete utilizado para as análises de SEM/EDS e XRD.

2.5 Técnicas de análise morfológica e de identificação dos produtos de corrosão

Para a análise morfológica e identificação dos produtos de corrosão foram escolhidas as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varrimento com Espectroscopia de Raios-X por dispersão em energia

(SEM/EDS) e de Difração de Raios-X (XRD) devido à utilidade da informação que é possível recolher utilizando estas técnicas, à sua disponibilidade de utilização e à possibilidade de comparação dos resultados obtidos no decorrer deste trabalho com os obtidos anteriormente em ensaios de envelhecimento natural realizados por este laboratório (LNEG).

Foram analisados os produtos de corrosão dos materiais de referência que estiveram expostos aos ensaios com maior interesse do ponto de vista de interação dos diferentes contaminantes, quer em termos de exposição contínua quer em termos de exposição cíclica. Assim, foram selecionados os ensaios de exposição contínua ao nevoeiro salino neutro (NSN) e ao de dióxido de enxofre (DE), o ensaio de exposição cíclica ao nevoeiro salino com secagem/molhagem (CNSN) e o ensaio de exposição cíclica ao nevoeiro salino neutro, dióxido de enxofre e dióxido de nitrogénio (CNSN_DE_DN).

2.5.1 Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) com Espectroscopia de Raios-X por dispersão em energia (EDS)

A morfologia em superfície dos produtos de corrosão existentes nos provetes foi analisada utilizando um microscópio de varrimento Phillips, Modelo XL30 FEG com espectroscopia de raios-X por dispersão em energia associada. Antes da observação, cada provete foi cortado de modo a obter amostras de dimensões 1,5 cm×1,5 cm, usando uma guilhotina. As amostras foram depois cobertas por uma camada de ouro, para aumentar a sua condutividade, num Jeol Fine Coat Ion Sputter JFC-1100, durante 30 min.

2.5.2 Difração de Raios-X (XRD)

Os produtos de corrosão presentes nas amostras foram identificados por difração de raios-X usando um difratómetro Geigerflex D/MAC IIC, de marca RIGAKU com um goniómetro vertical, geometria Bragg-Brentano e um monocromador de grafite. Foi utilizada radiação Cu K α num intervalo de varrimento de 2θ de 5° a 120° e velocidade de varrimento de 1,2°/min com intervalos de 0,012°. A identificação de fases foi feita de acordo com a informação do ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) emitida pelo JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

3. Apresentação e discussão de resultados

3.1 Velocidades de corrosão

Na figura 3.1, estão representadas as velocidades de corrosão médias calculadas após a exposição aos ambientes de envelhecimento acelerado descritos nos documentos normativos para os quatro materiais de referência.

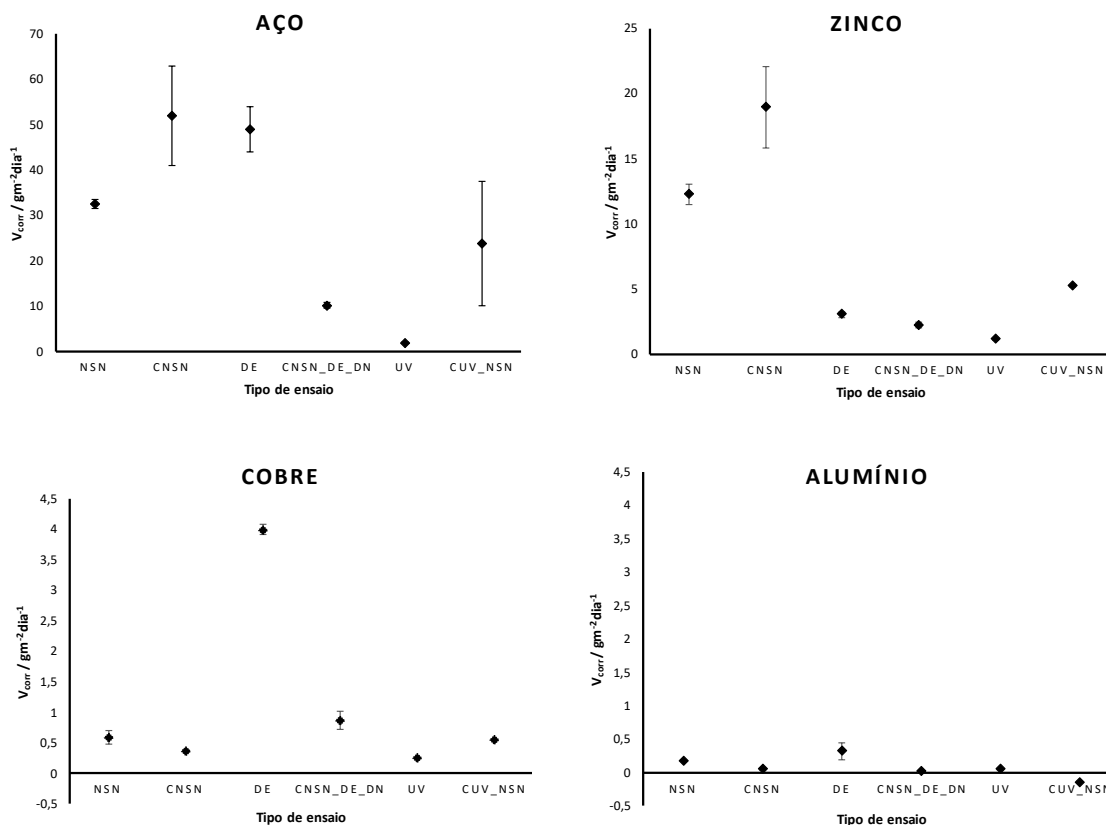


Figura 3.1 - Velocidade de corrosão média do aço, cobre, zinco e alumínio após exposição aos ensaios de envelhecimento acelerado e respectivos desvios padrão.

As amostras de aço apresentam maior velocidade de corrosão nos ensaios correspondentes a atmosferas marinha (NSN e CNSN) e industrial (DE), o que está de acordo com o que seria de esperar face aos resultados da literatura^[7,9]. Verifica-se também que a velocidade de corrosão na atmosfera marinha é maior quando existem ciclos de secagem e molhagem com uma temperatura superior do que quando a temperatura e humidade relativa são constantes. Tal como era expectável, a velocidade para a simulação de atmosfera rural/urbana é praticamente nula, devido às propriedades protetoras do óxido formado inicialmente^[9] e à ausência de agentes corrosivos como o enxofre ou o cloro.

Nas amostras de zinco o valor mais elevado para a velocidade de corrosão é obtido para a atmosfera marinha (CNSN), sendo também maior a velocidade de corrosão no ensaio que tem ciclos de secagem/molhagem, tal como no caso do aço.

No caso das amostras de cobre, a velocidade de corrosão calculada foi baixa, tendo como máximo o valor obtido para a simulação da atmosfera industrial (**DE**). Estes resultados estão de acordo com o reportado na bibliografia, onde é indicado que o enxofre é um agente corrosivo particularmente agressivo para as amostras de cobre^[7,9].

Tal como era esperado pelas características protetoras da camada de óxido formada na superfície do material, o alumínio apresenta os resultados de velocidade de corrosão mais baixos de todos os materiais em estudo. O máximo desta grandeza é observado, tal como para o cobre para a atmosfera industrial (**DE**), apesar do desvio padrão ser bastante elevado. Este facto pode dever-se ao alumínio sofrer também corrosão por picadas^[9], um fenómeno de corrosão não uniforme, não sendo por isso o método gravimétrico de avaliação da velocidade de corrosão mais indicado para este material^[12].

A partir destes resultados verifica-se que, de um modo geral, a velocidade de corrosão do aço e do zinco quando expostos a ambientes com iões cloreto é superior quando existem ciclos de secagem e molhagem do que com temperatura e humidade relativa constantes. No entanto, para o cobre e para o alumínio o comportamento observado é o inverso, ou seja, em ambientes com iões cloreto onde exista exposição a ciclos de molhagem/secagem, a velocidade de corrosão diminui.

Na figura 3.2 estão representados graficamente os intervalos de velocidade de corrosão ao fim de um ano de exposição para cada categoria de corrosividade C2-CX, de acordo com os valores indicados na norma ISO 9223^[11], para cada material de referência.

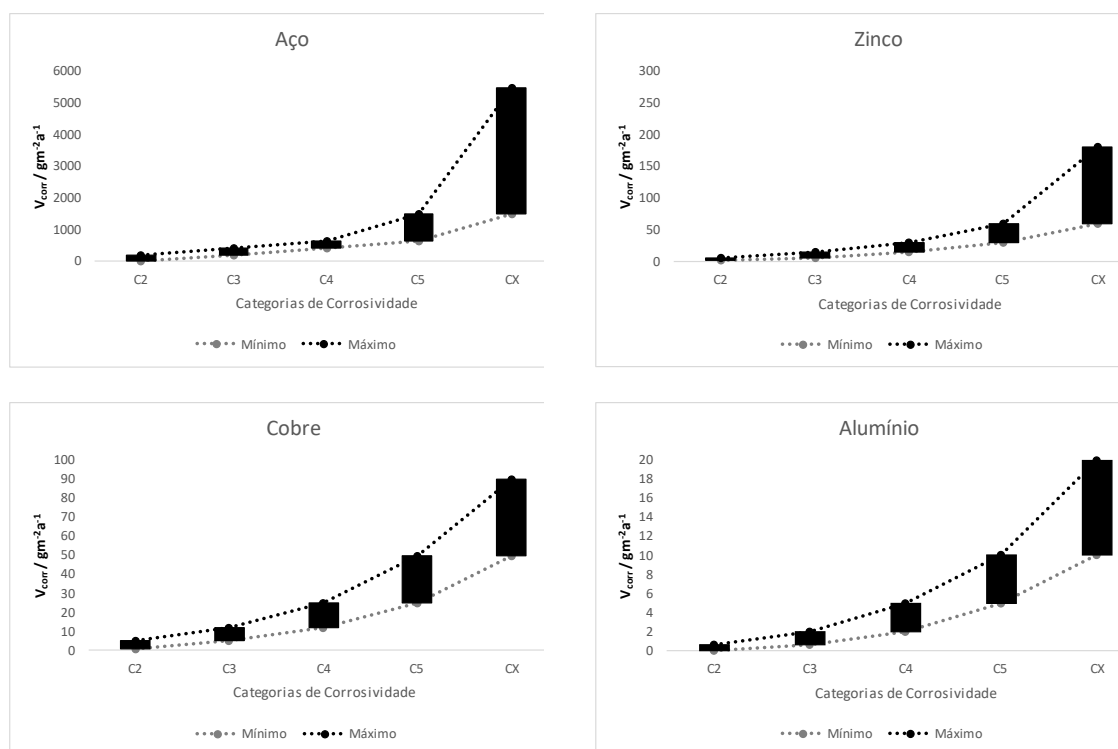


Figura 3.2 - Representação gráfica dos limites mínimos e máximos das velocidades de corrosão (1 ano de exposição) para categorias de corrosividade C2-CX, indicados na norma ISO 9223^[11]. (*a categoria de corrosividade CX para o alumínio não tem um valor máximo de velocidade de corrosão, sendo o valor apresentado neste gráfico meramente ilustrativo)

Como referido anteriormente, provetes dos materiais de referência utilizados nos ensaios acelerados estiveram durante 1 ano em duas estações de exposição natural, no Lumiar/Lisboa e em Sines e foram determinadas em cada caso as respetivas categorias de corrosividade por comparação com os limites indicados na Figura 3.2 – *vd.* tabelas 3.1 e 3.2.

Pelos dados existentes na literatura relativamente a estas estações de ensaio^[30], a estação de Sines apresenta uma categoria de corrosividade muito superior para todos os materiais de referência relativamente à estação do Lumiar/Lisboa. Os resultados dos ensaios de envelhecimento acelerado seguem a mesma tendência, ou seja, atmosferas com maior influência marítima conduzem a uma maior velocidade de corrosão do aço e do zinco, e os gases poluentes têm maior influência sobre a velocidade de corrosão do cobre.

Tabela 3.1 - Velocidade de corrosão de materiais de referência expostos a ensaios de envelhecimento natural, na estação Lumiar/Lisboa^[29].

Materiais	Lumiar			
	Aço	Cobre	Zinco	Alumínio
Velocidade de corrosão / $gm^{-2}a^{-1}$	163,29	11,51	9,85	0,25
Categoria de corrosividade	C2	C3	C3	C2

Tabela 3.2 - Velocidade de corrosão de materiais de referência expostos a ensaios de envelhecimento natural, na estação Sines^[29].

Materiais	Sines			
	Aço	Cobre	Zinco	Alumínio
Velocidade de corrosão / $\text{gm}^{-2}\text{a}^{-1}$	1346,01	76,06	89,87	3,98
Categoria de corrosividade	C5	CX	CX	C4

Na tabela 3.3 são apresentados o número de dias de ensaio de envelhecimento acelerado necessários para se obterem os valores de perda de massa de um ano de exposição nas estações do Lumiar/Lisboa e de Sines.

Tabela 3.3 – Número de dias de ensaio de envelhecimento acelerado necessários para atingir a mesma perda de massa num ano de ensaio de envelhecimento natural.

Tipo de ensaio	Lumiar				Sines			
	Aço	Cobre	Zinco	Alumínio	Aço	Cobre	Zinco	Alumínio
NSN	5	20	1	1	41	129	7	22
CNSN	3	31	1	4	26	206	5	66
DE	3	3	3	1	27	19	30	12
CNSN_DE_DN	16	13	4	13	132	86	40	199
UV	84	44	9	5	694	293	79	80
CUV_NSN	7	21	2	*	57	136	17	*

*No ensaio CUV_NSN para o alumínio a velocidade de corrosão calculada apresentou um valor negativo.

Com base na tabela 3.3 verifica-se que o número de dias de exposição necessários no ensaio simulado **DE** para se obter a mesma perda de massa que nas estações do Lumiar/Lisboa e Sines, e que é especialmente evidente para a estação do Lumiar, é bastante semelhante para os quatro materiais de referência. Esta semelhança de comportamento entre os quatro materiais, indica que este ensaio é o mais indicado para simular o tipo de ambiente nestas estações, ou seja, urbano (influência de SO_2) e industrial (influência também de SO_2) no caso do Lumiar/Lisboa e Sines, respetivamente.

Para os ensaios **NSN** e **CUV_NSN** observa-se que o número de dias de exposição necessários é semelhante entre os dois ensaios para cada material. Este resultado mostra que uma exposição prévia à radiação UV se traduz numa maior agressividade por parte do nevoeiro salino, diminuindo o tempo de exposição a esta atmosfera necessário para se obter a mesma perda de massa (7 dias no ensaio **NSN** vs 3 dias no ensaio **CUV_NSN**).

3.2 Caracterização morfológica e química dos produtos de corrosão

3.2.1 Observações visuais

Na figura 3.3 são apresentados os registos fotográficos dos materiais de referência (aço, cobre, zinco e alumínio) após a exposição a quatro dos diferentes ambientes de envelhecimento acelerado estudados (NSN, CNSN, DE e CNSN_DE_DN).

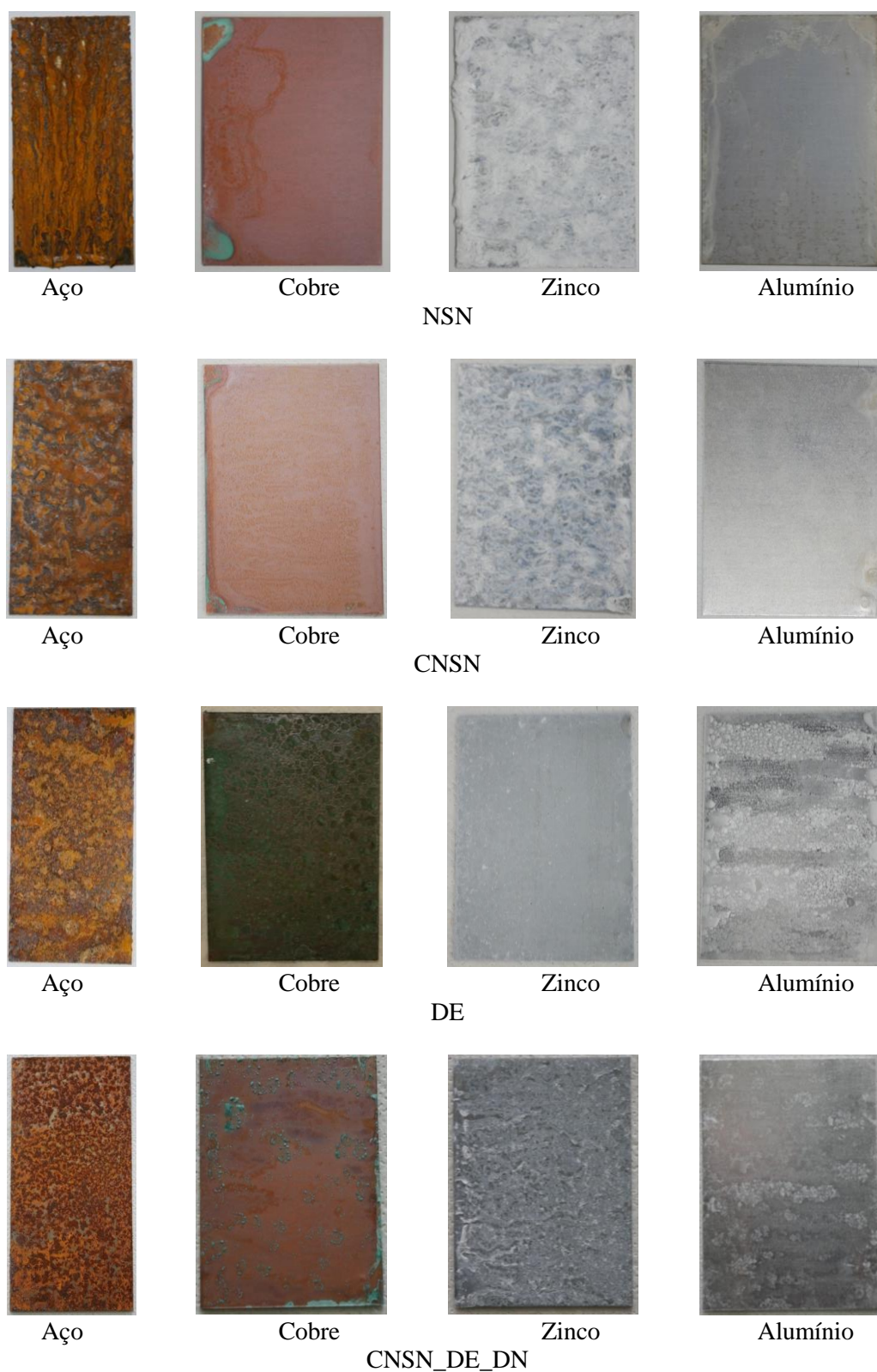


Figura 3.3 - Registos fotográficos dos materiais de referência (aço, cobre, zinco e alumínio) após a exposição a diferentes ambientes de envelhecimento acelerado (NSN, CNSN, DE e CNSN_DE_DN).

Na análise morfológica macroscópica dos provetes observa-se que a quantidade de produtos de corrosão existente nos provetes de aço parece seguir a mesma tendência verificada para as velocidades de corrosão, sendo os ensaios **NSN**, **CNSN** e **DE** aparentemente semelhantes e com maior quantidade de produtos de corrosão do que o ensaio **CNSN_DE_DN**.

O mesmo se verifica para o cobre, com uma quantidade de produtos de corrosão na superfície dos provetes relativos ao ensaio **DE** muito superior em relação aos restantes ensaios e com o ensaio **CNSN_DE_DN** a ter ligeiramente mais produtos de corrosão do que os ensaios **NSN** e **CNSN**.

Nos provetes de zinco parece existir uma discrepância no ensaio **CNSN_DE_DN** quando se comparam os resultados da velocidade de corrosão e a quantidade de produtos de corrosão presentes na sua superfície. Neste ensaio, os provetes apresentam uma maior quantidade de produtos de corrosão do que os provetes do ensaio **DE**, embora a velocidade de corrosão calculada seja bastante semelhante para os dois ensaios (vd. Figura 3.1). Os ensaios **NSN** e **CNSN** seguem em parte a tendência observada na análise das velocidades de corrosão, sendo os que apresentam maior quantidade de produtos de corrosão e numa proporção equivalente.

Tal como para o zinco, no caso do alumínio, os resultados da análise morfológica macroscópica também não são concordantes com os resultados da velocidade de corrosão: a velocidade de corrosão no ensaio **DE** foi superior a todas as outras e é o provete que aparenta ter mais produtos de corrosão na sua superfície. No entanto, o ensaio **CNSN_DE_DN** que apresentou uma velocidade de corrosão mais baixa que os ensaios de **NSN** e **CNSN**, aparenta ter uma maior quantidade de produtos de corrosão na sua superfície do que a observada naqueles ensaios.

3.2.2 Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) com Espectroscopia de Raios-X por dispersão em energia (EDS)

A análise por SEM permitiu obter micrografias das diversas amostras submetidas aos diversos ensaios de envelhecimento acelerado, com os respetivos espectros de EDS relativos às microanálises efetuadas nas zonas de interesse. Assim, foram selecionadas as micrografias mais representativas dos produtos de corrosão presentes em cada amostra, sendo as restantes apresentadas no Anexo I. Todos os espectros EDS apresentados neste capítulo correspondem à análise geral da área representada na micrografia à sua esquerda (micrografia com menor ampliação), sendo os espectros EDS pontuais correspondentes às zonas representadas com letras apresentados no Anexo I.

3.2.2.1 Aço carbono

As amostras de aço quando expostas ao ambiente corrosivo do ensaio **NSN** apresentam produtos de corrosão de morfologia bastante distinta, apesar dos espectros de EDS não apresentarem uma diferença significativa na sua composição química – as amostras são constituídas essencialmente por oxigénio e ferro, Figura 3.4(b). Nestas amostras é possível identificar três tipos de morfologia

diferentes: produtos de corrosão com forma globular – zona **a** da Figura 3.4(a), com forma acicular pouco aglomerada e sem orientação definida – zona **b** da Figura 3.4(a) e outra zona de produtos de corrosão com forma acicular, sendo que estes estão mais aglomerados que os anteriores e apresentam uma orientação definida – Figura 3.4(c).

As amostras de aço expostas ao ensaio **CNSN** apresentam uma morfologia distinta da anterior. Neste ambiente o crescimento dos óxidos segue um padrão circular e fraturado – Figura 3.4(d), o que pode ser justificado pela alternância de ciclos de secagem e molhagem das amostras ao longo do tempo de exposição. Foi, também, observado que a zona central das estruturas circulares tem uma concentração de cloro maior do que na zona periférica – *vd.* Anexo I.

Nesta amostra verificou-se ainda a formação de produtos de corrosão com forma acicular – Figura 3.4(f) – sendo que neste caso as acículas estão mais agregadas e são de menores dimensões do que as observadas nas amostras expostas ao ensaio **NSN**. Este tipo de morfologia é observado num trabalho de J. Calero *et al.*^[31], num ensaio cíclico de imersão numa solução de NaCl seguido de secagem. Segundo estes autores, este tipo de morfologia corresponde à lepidocrocite (γ -FeOOH).

As amostras de aço expostas ao ambiente corrosivo do ensaio **DE** apresentam produtos de corrosão aparentemente amorfos e uma superfície bastante fissurada – Figura 3.4(g) e (i). Existem também aglomerados de produtos ricos em enxofre e oxigénio.

As amostras de aço expostas ao ambiente corrosivo do ensaio **CNSN_DE_DN** apresentam uma grande variedade de morfologias, com diferentes zonas da amostra a corresponderem a produtos de corrosão observados nos resultados dos ensaios anteriores, zonas com aglomerados de produtos globulares – Figura 3.4(j) – com formas aciculares, mais ou menos agregadas e com orientação definida; e ainda uma superfície fraturada – Figura 3.4 (l). Estas observações vão ao encontro do esperado, uma vez que este ensaio consiste numa mistura das condições individuais dos anteriores. Este tipo de morfologia também é encontrado no trabalho de M. Morcillo^[32], que refere corresponder à lepidocrocite (γ -FeOOH).

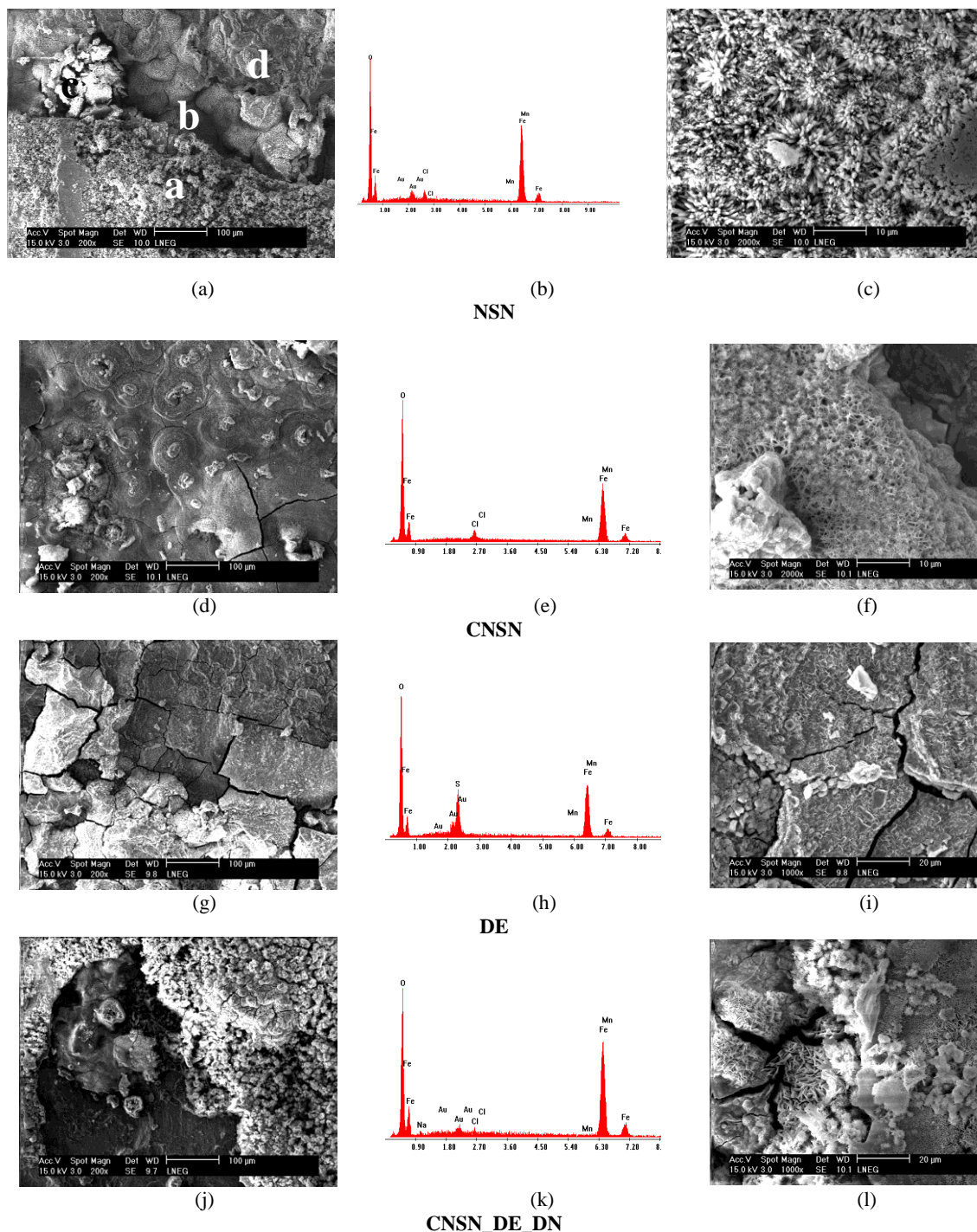


Figura 3.4 - Micrografias e respectivos espectros obtidos por SEM/EDS nas amostras de aço submetidas aos ensaios NSN (a-c), CNSN (d-f), DE (g-i) e CNSN_DE_DN (j-l).

3.2.2.2 Cobre

As amostras de cobre quando expostas ao ambiente corrosivo do ensaio NSN apresentam produtos de corrosão de estrutura prismática, de dimensões muito pequenas sem orientação definida. No espectro de EDS apenas se observa a existência de cobre e oxigénio – Figura 3.5 (b) e (c).

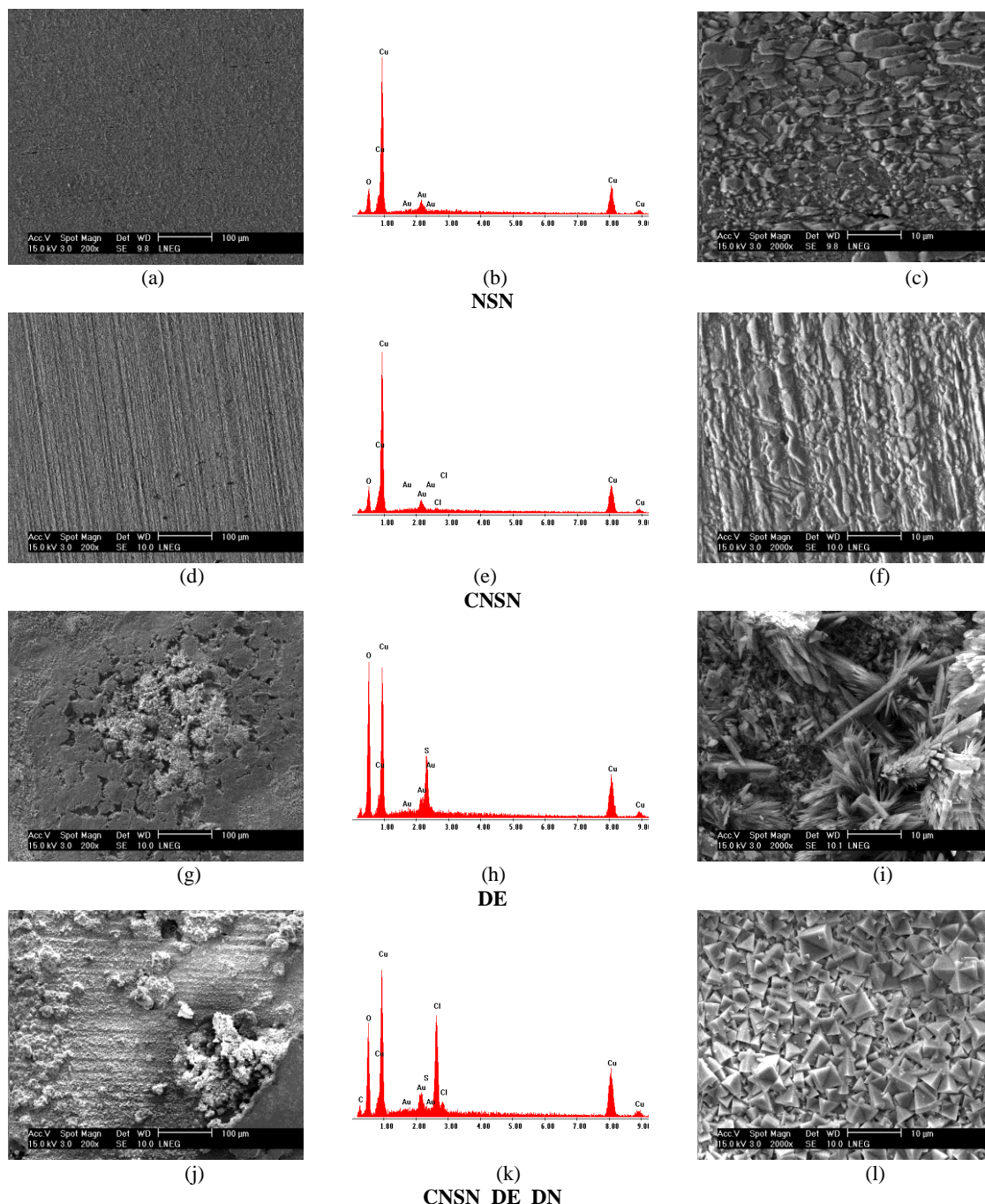


Figura 3.5 - Micrografias e respectivos espectros obtidos por SEM/EDS nas amostras de cobre submetidas aos ensaios NSN (a-c), CNSN (d-f), DE (g-i) e CNSN_DE_DN (j-l).

As amostras de cobre quando expostas ao ambiente corrosivo do ensaio **CNSN** apresentam produtos de corrosão de estrutura muito semelhante à observada na amostra exposta ao ensaio anterior – Figura 3.5(e) e (f).

As amostras de cobre quando expostas ao ambiente corrosivo do ensaio **DE** apresentam estruturas circulares de produtos de corrosão com forma acicular, sem orientação definida – Figura 3.5(i). Nalguns locais da amostra as acículas estão mais agregadas do que noutros. Os produtos de corrosão têm pouca aderência à superfície da amostra, sofrendo deslocamentos aquando da incidência do feixe

de eletrões – Figura 3.5(g). No espetro de EDS observa-se maioritariamente a existência de cobre, oxigénio e enxofre.

As amostras de cobre quando expostas ao ambiente corrosivo do ensaio **CNSN_DE_DN** apresentam produtos de corrosão com várias morfologias. São visíveis estruturas prismáticas triangulares, sem orientação definida – Figura 3.5(l). Segundo observado no espetro EDS (*vd.* Anexo I) estes prismas são ricos em cloro – Figura 3.5(k). Existem também, noutras zonas da amostra, produtos de corrosão de forma acicular de diferente tamanho, com maior e menor grau de aglomeração.

3.2.2.3 Zinco

As amostras de zinco quando expostas ao ambiente corrosivo do ensaio **NSN** apresentam bastantes produtos de corrosão com duas formas distintas: estruturas prismáticas que, segundo o observado no espetro EDS (*vd.* Anexo I), são mais ricos em cloro – Figura 3.6(a) – e em redor destes prismas existem agregados ramificados de formas aciculares de diferente tamanho – Figura 3.6(c); neste caso no espetro EDS apenas existe zinco e oxigénio – Figura 3.6(b).

Segundo E. Almeida^[33] os agregados da Fig. 3.6(c) são exemplos de estruturas de hidrozincite ($\text{Zn}_5\text{Cl}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$).

As amostras de zinco quando expostas ao ambiente corrosivo do ensaio **CNSN** apresentam produtos de corrosão bastante semelhantes ao ensaio **NSN**, com uma maior quantidade de produtos de forma prismática mas de menor dimensão – Figura 3.6(d) – e produtos de corrosão de forma acicular também de menor dimensão (*vd.* Anexo I). Os espetros EDS são bastante semelhantes aos obtidos no ensaio anterior.

Também segundo E. Almeida *et al.*^[33] e I. Cole *et al.*^[34], os prismas observados nas Figura 3.6(a) e (f) correspondem a Simonkolleite ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Na Figura 3.6(a) é possível observar Gordaite ($\text{NaZn}_4\text{Cl}_6(\text{SO})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em forma de folha^[33].

As amostras de zinco quando expostas ao ambiente corrosivo do ensaio **DE** apresentam produtos de corrosão de pequenas dimensões, com forma folheada e sem orientação definida – Figura 3.6(i) - e produtos de corrosão de forma acicular. Os espetros EDS mostram a presença de enxofre nas duas formas - *vd.* Anexo I.

As amostras de zinco quando expostas ao ambiente corrosivo do ensaio **CNSN_DE_DN** apresentam produtos de corrosão com várias estruturas diferentes: estruturas prismáticas triangulares, sem orientação definida – Figura 3.6(l) – em que o espetro EDS mostra a presença de cloro e enxofre em pequena quantidade relativamente aos outros elementos; e formas aciculares aglomeradas e sem orientação definida – *vd.* Anexo I. Existem ainda aglomerados de produtos de corrosão de forma globular. Estes glóbulos são proporcionalmente mais ricos em cloro do que enxofre – *vd.* Anexo I.

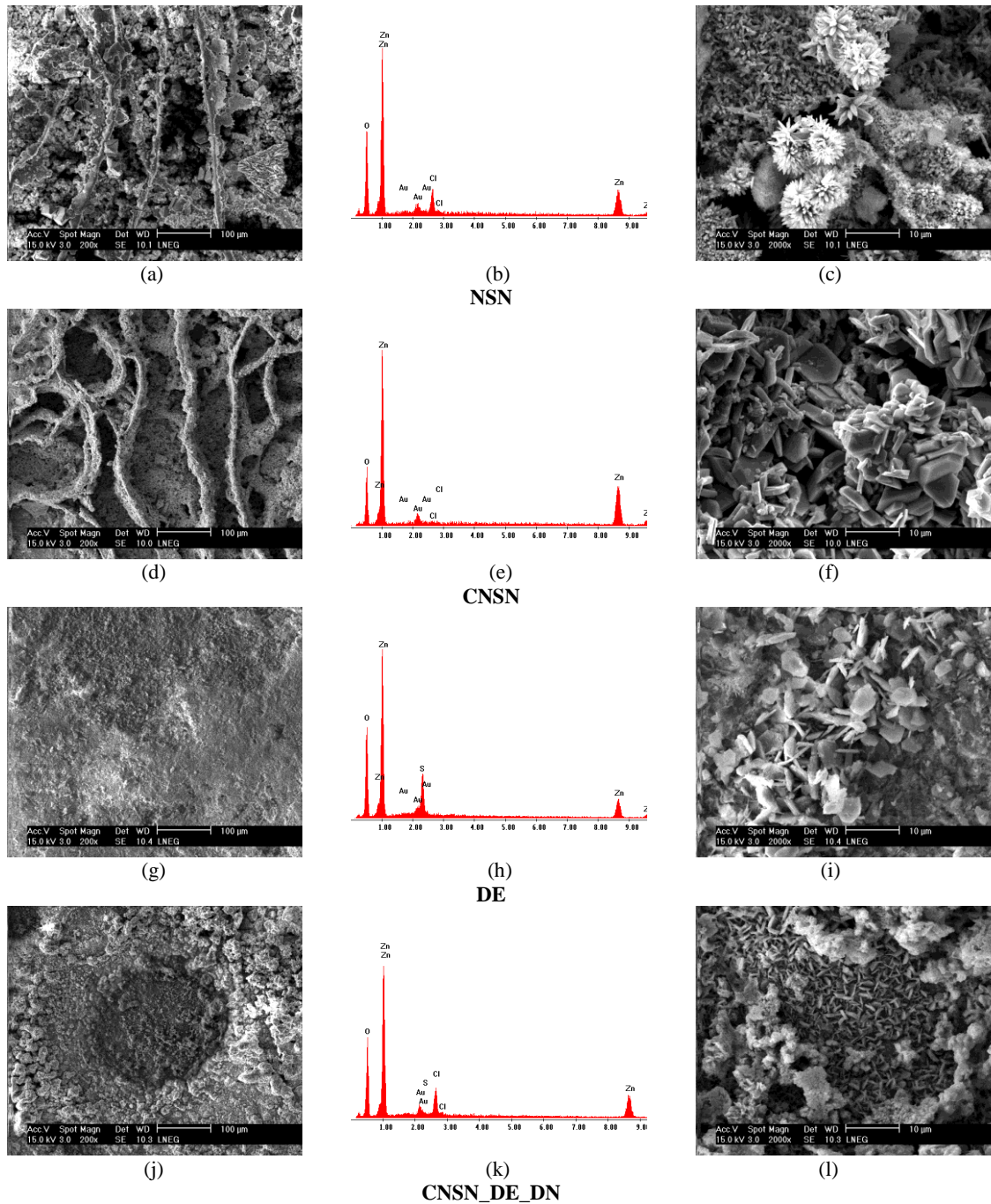


Figura 3.6 - Micrografias e respectivos espectros obtidos por SEM/EDS nas amostras de zinco submetidas aos ensaios NSN (a-c), CNSN (d-f), DE (g-i) e CNSN_DE_DN (j-l).

3.2.2.4 Alumínio

As amostras de alumínio quando expostas ao ambiente corrosivo do ensaio NSN apresentam uma camada uniforme e fraturada de produtos de corrosão – Figura 3.7(a) e (c) – e no espectro EDS foram identificados alumínio, oxigênio e cloro – Figura 3.7(b).

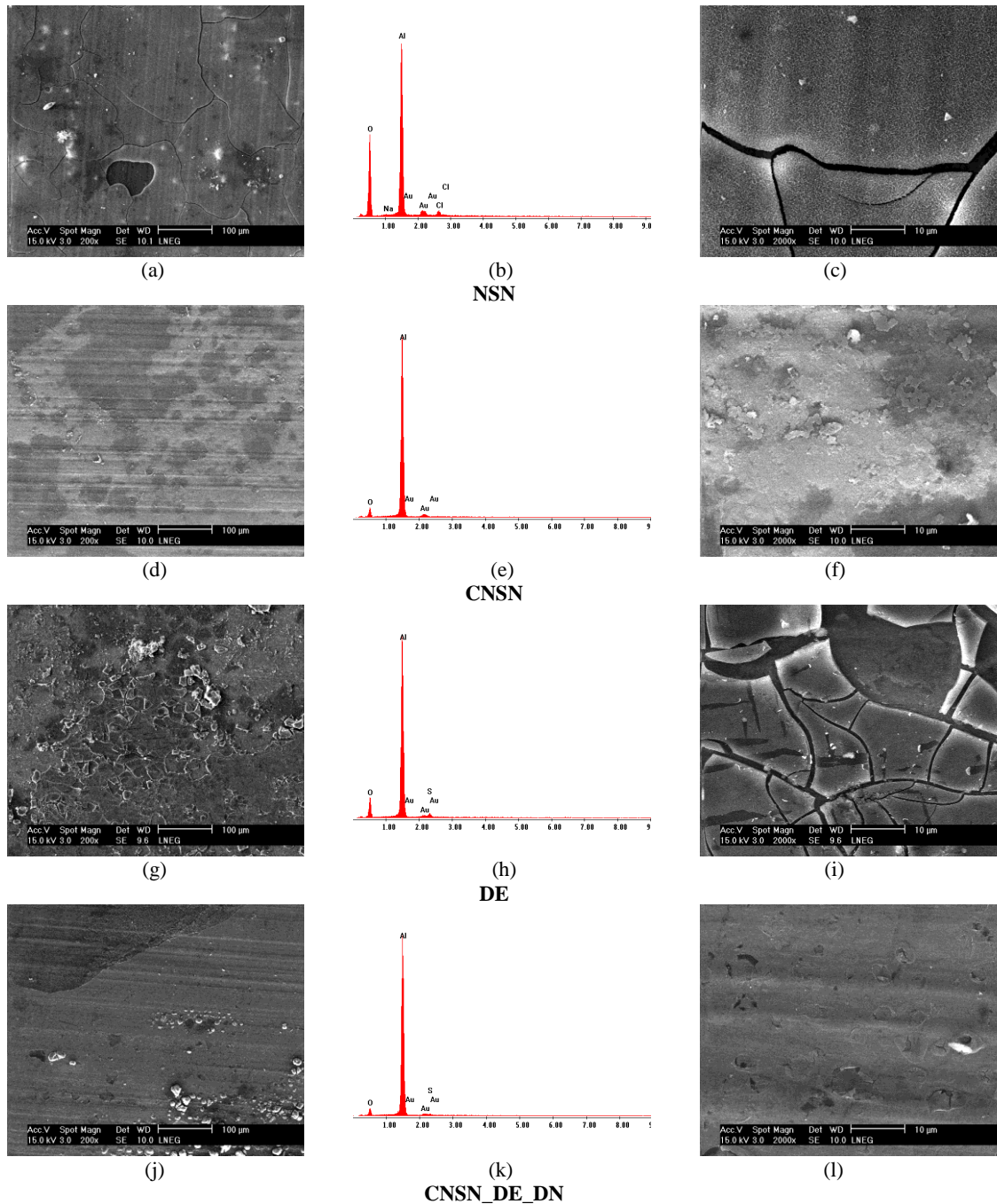


Figura 3.7 - Micrografias e respetivos espectros obtidos por SEM/EDS nas amostras de alumínio submetidas aos ensaios NSN (a-c), CNSN (d-f), DE (g-i) e CNSN_DE_DN (j-l).

As amostras de alumínio quando expostas ao ambiente corrosivo do ensaio **CNSN**, ao contrário do que acontece com o ensaio anterior, apresentam uma pequena quantidade de produtos de corrosão na sua superfície, o que é também observável pelas micrografias – Figuras 3.7(d) e (f).

As amostras de alumínio quando expostas ao ambiente corrosivo do ensaio **DE** apresentam uma camada uniforme de produtos de corrosão ainda mais fraturada do que a observada no ensaio **NSN**, tendo no espectro EDS sido identificados alumínio, oxigénio e enxofre – Figura 3.7(g) e (i).

As amostras de alumínio, quando expostas ao ambiente corrosivo do ensaio **CNSN_DE_DN**, apresentam uma pequena quantidade de produtos de corrosão na sua superfície – Figura 3.7(j). No entanto, ao contrário do que acontece com a exposição aos outros ambientes corrosivos **NSN**, **CNSN** e **DE**, estas amostras parecem apresentar corrosão em forma de picada – Figura 3.7(l). Os diversos espectros de EDS desta amostra apresentam picos de oxigénio e enxofre.

No Anexo I são apresentadas outras micrografias e espectros que reforçam estas afirmações.

3.2.3 Difração de Raios-X (XRD)

Os produtos de corrosão formados na exposição das amostras dos diversos materiais aos ambientes corrosivos dos ensaios **NSN**, **CNSN**, **DE** e **CNSN_DE_DN** foram analisados por difração de raios-X (XRD), e os resultados são apresentados nas tabelas 3.4 a 3.7. Nestas tabelas são também apresentados os resultados resultantes da exposição natural na estação de ensaios do Lumiar/Lisboa (ambiente urbano), com categoria de corrosividade C2/C3/C3/C2 respetivamente para o aço, cobre, zinco e alumínio, e num ambiente marítimo/industrial, com categoria de corrosividade C5/CX/CX/C4 para o aço, cobre, zinco e alumínio, respetivamente, obtidos no âmbito de outro estudo desenvolvido neste laboratório em 2014, com o objetivo de comparar os resultados obtidos em laboratório com os obtidos em exposição natural em atmosferas com diferentes categorias de corrosividade (Lumiar/Lisboa e Sines).

3.2.3.1 Aço carbono

Nas amostras de **aço** analisadas os resultados são, de forma geral, os esperados, com uma grande variedade de produtos de corrosão nas amostras sujeitas aos ensaios de exposição natural e os principais produtos de corrosão presentes também nas amostras expostas aos ambientes de envelhecimento acelerado, exceto a lepidocrocite. Nos resultados de XRD do aço é de notar a total ausência de produtos de corrosão cristalinos nos resultados obtidos com base no ensaio **CNSN_DE_DN**, sendo apenas observados os picos relativos ao ferro e ao alumínio do porta-amostras utilizado na análise por XRD. Isto poderá, eventualmente, ser explicado pela ausência de formação de produtos cristalinos ou muito provavelmente devido à quantidade diminuta de produtos de corrosão presentes na superfície do provete.

Estudo da corrosividade de materiais em ambientes de envelhecimento acelerado

Tabela 3.4 - Resultados XRD das amostras de aço em ambiente de envelhecimento acelerado e de exposição natural (Lumiar/Lisboa e Sines). A cor verde estão indicados os produtos de corrosão encontrados na estação do Lumiar/Lisboa e a azul os encontrados na estação de Sines que não se encontram nos ensaios de envelhecimento acelerado.

	Envelhecimento Acelerado	Lumiar/Lisboa	Sines
NSN	Ferro – Fe Magnetite – $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$ Akaganeite-Q – $\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$ Goethite – $\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$ Óxido de Ferro – Fe_2O_3	Ferro – Fe Magnetite – Fe_3O_4 Akaganeite-Q – $\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$ Lepidocrocite – $\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$	Magnetite – $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$ Magnetite – Fe_3O_4 Lepidocrocite – $\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$ Maghemite-Q – Fe_2O_3
CNSN	Ferro – Fe Óxido de Ferro – Fe_2O_3 Akaganeite-Q – $\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})^\dagger$ Akaganeite – $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_8\text{Cl}_{1.35}$ Oxi-hidróxido de Ferro – $\text{FeO}(\text{OH})$	Maghemite-Q – Fe_2O_3 Maghemite-C – Fe_2O_3 Oxi-hidróxido de Ferro – $\text{Fe}_{9.5}\text{O}_{14}(\text{OH})_2$ Oxi-hidróxido de Ferro – $\text{FeO}(\text{OH})$	Oxi-hidróxido nitrato de ferro – $\text{FeO}(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_{1-x}$ Goethite – $\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$ Aegirine – $\text{NaFe}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ Oxisilicato de ferro – $\text{Fe}_{2.30}\text{Si}_{0.70}\text{O}_4$
DE	Ferro – Fe Rozenite – $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Hidróxido de ferro (II) – $\text{Fe}(\text{OH})_2$ Bernalite – $\text{Fe}^{3+}(\text{OH})_3$	Oxisilicato de ferro – $\text{Fe}_{2.35}\text{Si}_{0.65}\text{O}_4$ Oxisilicato de ferro – $\text{Fe}_{2.45}\text{Si}_{0.55}\text{O}_4$
CNSN DE DN	Ferro – Fe		Carbonato de cálcio – CaCO_3

[†] vestigial.

3.2.3.2 Cobre

As amostras de **cobre** analisadas, tanto no caso dos ensaios de envelhecimento acelerado como nos de exposição natural, são semelhantes – Tabela 3.5. Os produtos de corrosão obtidos foram maioritariamente óxidos de cobre e brocantite, no caso do ensaio **DE**. A brocantite é o produto de corrosão predominante das patinas verdes e está, normalmente, associado a tempos de exposição longos^[9].

Estudo da corrosividade de materiais metálicos em ambientes de envelhecimento acelerado

Tabela 3.5 - Resultados XRD das amostras de cobre em ambiente de envelhecimento acelerado e de exposição natural (Lumiar/Lisboa e Sines). A cor azul os encontrados na estação de Sines que não se encontram nos ensaios de envelhecimento acelerado.

Envelhecimento Acelerado		Lumiar	Sines
NSN	Cobre – Cu Cuprite – Cu ₂ O [†]	Cobre – Cu Cuprite – Cu ₂ O	Cobre – Cu Cuprite – Cu ₂ O Halite – NaCl
CNSN	Cobre – Cu Cuprite – Cu ₂ O [†]		
DE	Cobre – Cu Brocantite-M – Cu ⁴⁺ SO ₄ (OH) ₆ Óxido de cobre – Cu ₂ O		
CNSN_DE_DN	Cobre – Cu Óxido de Cobre – Cu ₂ O [†]		

[†] vestigial.

3.2.3.3 Zinco

Nas amostras de **zinco** analisadas os resultados mostram a existência de diferentes produtos de corrosão nas amostras expostas aos ambientes de exposição natural e nos ambientes de envelhecimento acelerado. No entanto, seria de esperar que nos resultados dos provetes expostos à atmosfera corrosiva do ensaio **CNSN_DE_DN** se observasse também a presença de Gordaite – NaZn₄(SO₄)(OH)₆Cl(H₂O)₆ e/ou de Zn₁₂(OH)₁₅Cl₃(SO₄)₃•5H₂O.

Estudo da corrosividade de materiais em ambientes de envelhecimento acelerado

Tabela 3.6 - Resultados XRD das amostras de zinco em ambiente de envelhecimento acelerado e de exposição natural (Lumiar/Lisboa e Sines) A cor verde estão indicados os produtos de corrosão encontrados na estação do Lumiar/Lisboa e a azul os encontrados na estação de Sines que não se encontram nos ensaios de envelhecimento acelerado.

	Envelhecimento Acelerado	Lumiar	Sines
NSN	Zinco – Zn Hidrozincoite- $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ Simonkolleite – $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$ Zincite – ZnO		
CNSN	Zinco- Zn Hidrozincoite – $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ Simonkolleite – $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$ Óxido de zinco – ZnO	Zinco – Zn Osakaite – $(Zn(OH)_2)_3(Zn(SO_4)(H_2O)_5)$	Zinco – Zn Simonkolleite – $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$
DE	Zinco- Zn Osakaite – $(Zn(OH)_2)_3(Zn(SO_4)(H_2O)_5)$ Hidroxisulfato de zinco hidratado – $(Zn(OH)_2)_3(Zn(SO_4)(H_2O)_3)$	Hidrogenosulfato de zinco – $Zn(H_2SO_4)_2 \cdot (H_2SO_4)_2$ Hidroxicarbonato de zinco hidratado – $Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$	Zincite – ZnO Gordaite – $NaZn_4(SO_4)(OH)_6Cl(H_2O)_6$ Quartzo – SiO_2
CNSN_DE_DN	Zinco- Zn Simonkolleite – $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$ Óxido de zinco – ZnO Osakaite – $(Zn(OH)_2)_3(Zn(SO_4)(H_2O)_5)^{\dagger}$ Oxicloreto de zinco hidratado – $Zn_2OCl_2 \cdot 2H_2O^{\dagger}$		

[†] vestigial.

3.2.3.4 Alumínio

Tendo em conta a bibliografia^[7], os resultados da análise das amostras de **alumínio** estão, em parte, de acordo com o esperado, tanto nos ensaios de envelhecimento acelerado como nos de envelhecimento natural, observando-se a presença de óxidos e hidróxidos de alumínio. No entanto, seria também possível esperar a presença de alguns produtos de corrosão com cloro ou enxofre na sua composição. No caso dos produtos com enxofre, assim como com o da alumina (Al_2O_3), a sua ausência nos difratogramas analisados pode ser explicada uma vez que são produtos amorfos, enquanto no caso dos cloretos a não deteção pode ser explicada pela elevada solubilidade desses produtos.

Tabela 3.7

Tabela 3.7 - Resultados XRD das amostras de alumínio em ambiente de envelhecimento acelerado e de exposição natural (Lumiar/Lisboa e Sines) A cor azul estão indicados os produtos de corrosão encontrados na estação de Sines que não se encontram nos ensaios de envelhecimento acelerado.

Envelhecimento Acelerado		Lumiar	Sines
NSN	Alumínio – Al Hidróxido de alumínio – Al(OH)_3^\dagger Óxido de alumínio – AlO^\dagger	Alumínio – Al Hidróxido de alumínio – Al(OH)_3	Alumínio – Al Hidróxido de alumínio – Al(OH)_3 Óxido de alumínio – AlO Oxicloreto de alumínio – AlOCl
CNSN	Alumínio – Al Hidróxido de alumínio – Al(OH)_3^\dagger Óxido de alumínio – AlO^\dagger		
DE	Alumínio – Al Hidróxido de alumínio – Al(OH)_3^\dagger Óxido de alumínio – AlO^\dagger		
CNSN DE DN	Alumínio – Al Hidróxido de alumínio – Al(OH)_3^\dagger Óxido de alumínio – AlO^\dagger		

[†] vestigial.

Deste modo, pode concluir-se que, de um modo geral, o perfil de velocidade de corrosão dos vários materiais estudados está de acordo com os resultados obtidos nos ensaios de envelhecimento natural, ou seja, segue as mesmas tendências em relação ao que acontece na realidade para os diferentes tipos de atmosfera. No entanto, com a exceção do verificado nos resultados da Estação do Lumiar/Lisboa para o cobre e alumínio, os produtos de corrosão formados no aço e no zinco nos ensaios de envelhecimento acelerado diferem bastante em termos de composição química dos observados nos ensaios de envelhecimento natural.

4. Custos, ambiente e segurança

Os custos associados a um trabalho de índole laboratorial qualquer que ele seja devem ser sempre devidamente contabilizados. Na tabela 4.1 indicam-se os custos relativos aos reagentes usados, tanto na limpeza dos provetes como nas soluções de decapagem.

Tabela 4.1 - Custos associados aos reagentes.

Reagentes	Quantidade utilizada	Custo/unidade	Custo total / €
Etanol	5 L	2 €/L	10
Xileno	3 L	32 €/L	96
Ácido clorídrico	1,5 L	93,6 €/L	140,4
Hexametilenoetetramina	10,5 g	129 €/kg	1,36
Ácido nítrico	1 L	36,7 €/L	36,7
Ácido amidossulfónico	150 g	105 €/kg	15,75
Glicina	750 g	82 €/kg	61,5
Materiais de referência			1427
Custo total			1789

Na tabela 4.2 são apresentados os custos associados à realização dos ensaios de envelhecimento acelerado e à análise dos produtos de corrosão.

Tabela 4.2 - Custos associados à realização dos ensaios de envelhecimento acelerado e à análise dos produtos de corrosão.

Ensaio	Custo / €
Envelhecimento acelerado	1500
SEM/EDS	630
XRD	3150
Custo total	5280

Durante a realização do trabalho foram cumpridas as regras normais de segurança associadas ao funcionamento do laboratório, incluindo a utilização de equipamento de proteção pessoal, como bata e luvas.

Todos os solventes foram manuseados com as devidas precauções para evitar ao máximo a evaporação para a atmosfera e o contato com a pele. Os resíduos foram devidamente depositados em contentores especiais para serem posteriormente tratados e eliminados, de forma a minimizar o impacto ambiental associado a este trabalho.

5. Conclusões e perspectivas futuras

Neste trabalho foram realizadas seis tipologias de ensaios de envelhecimento acelerado com quatro materiais de referência, determinadas as velocidades de corrosão, identificados os produtos de corrosão formados e avaliada a sua morfologia.

A velocidade de corrosão do aço e do zinco quando expostos a uma atmosfera marinha é maior quando existem ciclos de secagem e molhagem com uma temperatura mais elevada do que quando a temperatura e humidade relativa são constantes, observando-se o inverso para as amostras de cobre e alumínio.

A velocidade de corrosão no ensaio **DE** foi a mais elevada para todos os materiais exceto para o zinco, embora para o aço a velocidade de corrosão seja semelhante nos ensaios **DE** e **CNSN**.

Verificou-se, exceto para o zinco um reforço da corrosividade do nevoeiro salino após a exposição à radiação UV com condensação. A velocidade de corrosão no ensaio **CUV_NSN** foi, de um modo geral, bastante próxima da velocidade de corrosão do ensaio **NSN**, apesar do menor tempo de exposição ao nevoeiro salino nesse ensaio, *i.e.* 72 e 168 horas de nevoeiro salino para o **CUV_NSN** e o **NSN** respetivamente.

Através da comparação dos resultados obtidos nos ensaios de envelhecimento acelerado com os de exposição natural, concluiu-se que globalmente o ensaio **DE** é o ensaio que mais se assemelha ao ambiente das estações de Lumiar/Lisboa e Sines, uma vez que o número de dias de exposição necessários para obter o mesmo valor de perda de massa após um ano de exposição nestas estações é o mais próximo entre os quatro materiais.

A análise macroscópica mostrou que as quantidades de produtos de corrosão na superfície das amostras de aço e cobre são concordantes com os resultados de velocidade de corrosão obtidos. No entanto, o mesmo não acontece no caso do zinco e alumínio. Após o ensaio **CNSN_DE_DN** o zinco parece ter mais produtos de corrosão do que após o ensaio **DE**, tendo ambos velocidades de corrosão semelhantes. O alumínio, após o ensaio **CNSN_DE_DN**, parece ter mais produtos de corrosão do que após os ensaios de **NSN** e **CNSN**, apesar também da velocidade de corrosão nestes dois últimos ensaios ser superior.

A análise por SEM/EDS revelou a presença de produtos de corrosão com morfologias muito distintas, principalmente para o aço e o zinco. No caso do alumínio os produtos de corrosão formam uma camada uniforme fraturada na superfície dos provetes. No entanto, após o ensaio **CNSN_DE_DN** parece existir corrosão localizada, provavelmente corrosão por picadas.

Os resultados da interpretação dos difratogramas de XRD, com exceção do verificado nos resultados da Estação do Lumiar/Lisboa para o cobre e alumínio, revelam que os produtos de corrosão formados nos ensaios de envelhecimento acelerado diferem, na composição química, da dos formados após os ensaios de envelhecimento natural.

Como perspectivas de trabalho futuro seria importante analisar outros ensaios de envelhecimento acelerado com diferentes contaminantes (*e.g.*, NH_3 , O_3 , H_2S) e/ou diferentes concentrações de contaminantes.

Seria também interessante realizar ensaios de envelhecimento acelerado e de exposição natural com tempo de duração maior para avaliar a cinética do processo de corrosão e a composição química dos produtos de corrosão formados.

6. Bibliografia

- [1] K. E. Heusler, D. Landolt and S. Trasatti (1989). *Pure & Applied Chemistry*, 61, 1, 19-22.
- [2] H. Hojo, K. Tsuda, M. Kubouchi (1998). *Metals and Materials*, 4, 1191.
- [3] G. F. Hays (2012). *Now is the Time*, World Corrosion Organization.
- [4] Pordata.pt. (2017). PORDATA – Produto Interno Bruto (EURO) – Europa. [online] Disponível em: [https://www.pordata.pt/Europa/Produto+Interno+Bruto+\(Euro\)-1786](https://www.pordata.pt/Europa/Produto+Interno+Bruto+(Euro)-1786) (acedido em 09-01-2018).
- [5] J. R. Davis (2000). *Corrosion: Understanding the basics*. ASM International: Materials Park, Ohio.
- [6] A. Adikari, R. Munasinghe and S. Jayatileke (2014). *Engineer: Journal of the Institution of Engineers*, XLVII, 1, 75-83.
- [7] C. Leygraf, T. Graedel (2016). *Atmospheric corrosion*. Wiley: New York.
- [8] M. M. Linares, B. C. González (2018). *La corrosión atmosférica del acero al carbono en ambientes costeros*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas: Madrid.
- [9] M. E. M Almeida, M. G. S. Ferreira (1998). *Corrosão atmosférica: Mapas de Portugal*. INETI-IMP-LTR: Lisboa.
- [10] P. R. Roberge (1999). *Handbook of Corrosion Engineering*. McGraw-Hill Professional Pub.: New York.
- [11] ISO 9223:2009 Corrosion of metals and alloys — Corrosivity of atmospheres — Classification, determination and estimation, 2012.
- [12] P. Schweitzer (1996). *Corrosion engineering handbook*. CRC Press: Boca Raton.
- [13] K. Tandon, M. John, S. Heuss-Aßbichler, V. Schaller (2018). *Minerals*, 8, 43
- [14] E. Almeida (2000). *Guia sobre proteção anticorrosiva na indústria automóvel*. INETI: Lisboa.
- [15] ISO/TR 16335:2013 Corrosion of metals and alloys — Corrosion tests in artificial atmospheres — Guidelines for selection of accelerated corrosion test for product qualification, 2013.
- [16] Z. Xie, J. Hall, I. P. McCarthy, M. Skitmore and L. Shen (2016). *Technovation*, 48-49, 69–78.
- [17] G. Frankel (2008). *Journal of ASTM International*, 5, 2, 1-27.
- [18] S. T. Zhang (2017). Study of fluorine-doped tin oxide (FTO) thin films for photovoltaics applications.

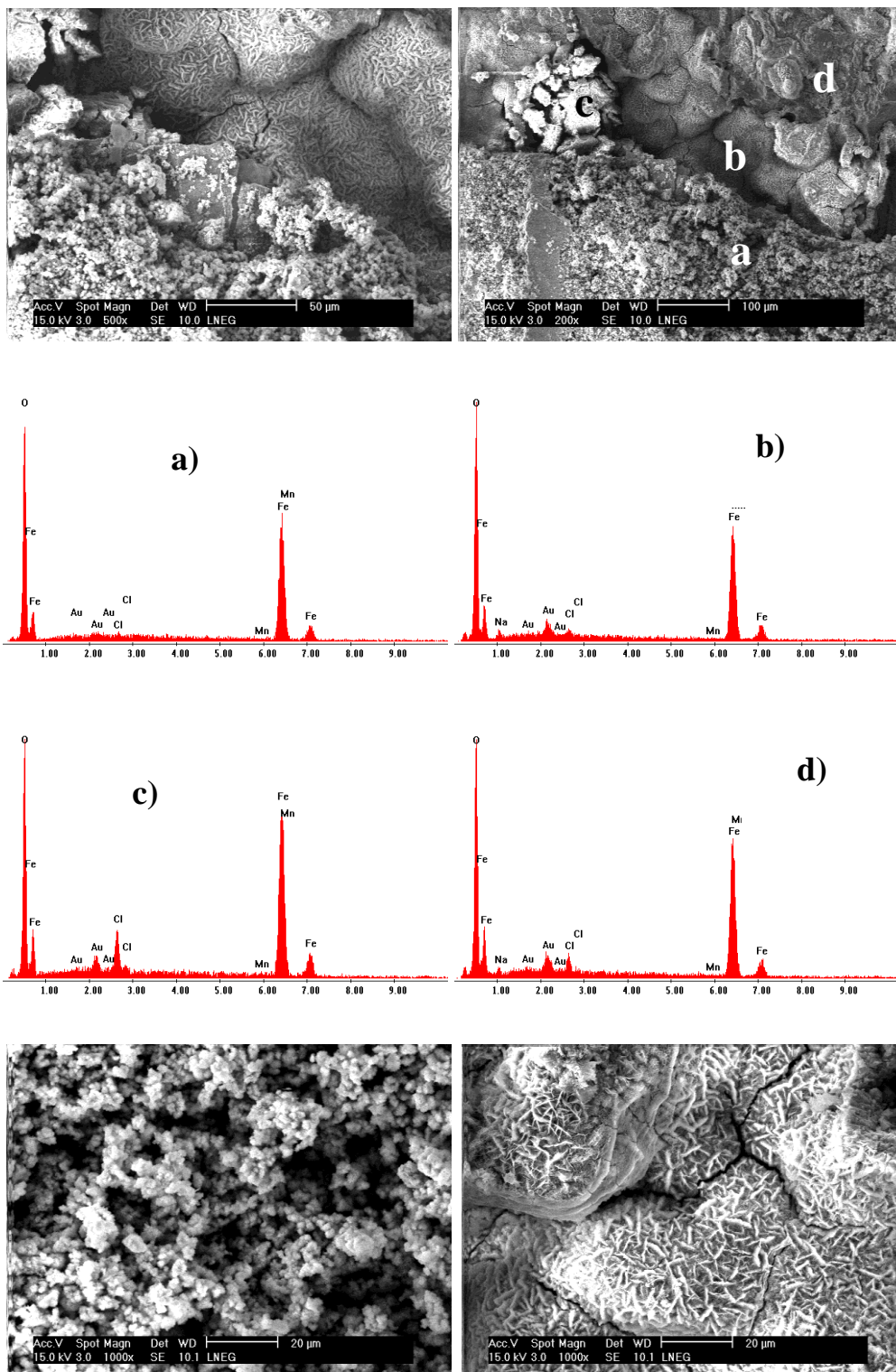
- [19] C. P. M. Sá (2001). *Caracterização morfológica, microestrutural e microanalítica de materiais por: microscopia eletrónica de varrimento – SEM e microanálise por raios-X – EPMA: EDS/WDS*. CEMUP: Porto.
- [20] W. Callister (2007). *Materials science and engineering: An introduction*. Wiley: New York.
- [21] ISO 3574:2012 Cold-reduced carbon steel sheet of commercial and drawing qualities, 2012.
- [22] <https://www.infopedia.pt/dicionarios/lingua-portuguesa/Provetes> (acedido em 8/10/2018).
- [23] ISO 9227:2017 Corrosion tests in artificial atmospheres — Salt spray tests, 2017.
- [24] ISO 14993:1993 Corrosion of metals and alloys — Accelerated testing involving cyclic exposure to salt mist, "dry" and "wet" conditions, 2001.
- [25] ISO 3231:1993 Paints and varnishes — Determination of resistance to humid atmospheres containing sulfur dioxide, 1998.
- [26] ISO 21207:2015 Corrosion tests in artificial atmospheres — Accelerated corrosion tests involving alternate exposure to corrosion-promoting gases, neutral salt-spray and drying, 2015.
- [27] ISO 16474:2013 Paints and varnishes — Methods of exposure to laboratory light sources — Part 3: Fluorescent UV lamps, 2013.
- [28] ISO 12944-9:2018 Paints and varnishes — Corrosion protection of steel structures by protective paint systems — Part 9: Protective paint systems and laboratory performance test methods for offshore and related structures, 2018.
- [29] ISO 8407:2009 Corrosion of metals and alloys — Removal of corrosion products from corrosion tests specimens, 2009.
- [30] T. C. Diamantino, R. Gonçalves, A. Nunes, S. Páscoa, M. J. Carvalho (2017). *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 166, 27-38.
- [31] J. Calero, J. Alcántara, B. Chico, I. Díaz, J. Simancas, D. de la Fuente, M. Morcillo (2017). *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 52, 3, 178-187.
- [32] M. Morcillo, B. Chico, J. Alcantara, I. Diaz, R. Wolthuis, D. de la Fuente (2016). *Journal of the Electrochemical Society*, 163, 8, C426-C439.
- [33] E. Almeida, M. Morcillo, B. Rosales (2000). *British Corrosion Journal*, 35, 4, 289-296.
- [34] I. Cole, T. Muster, S. Furman, N. Wright, A. Bradbury (2008). *Journal of the Electrochemical Society*, 155, 5, C244-C255.

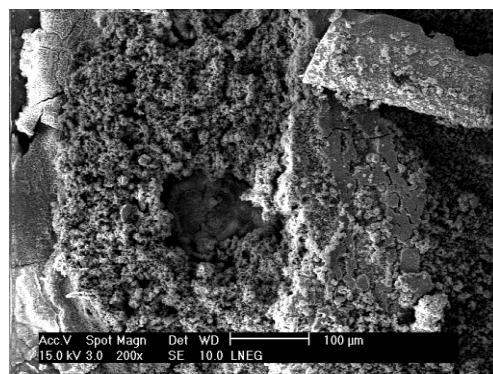
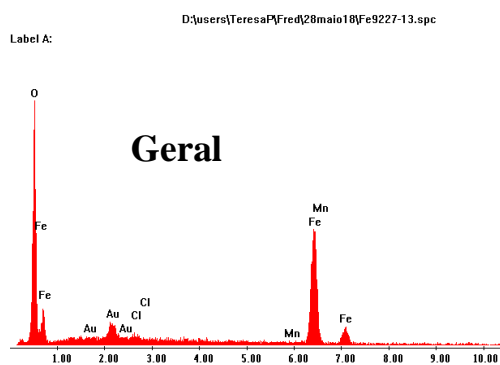
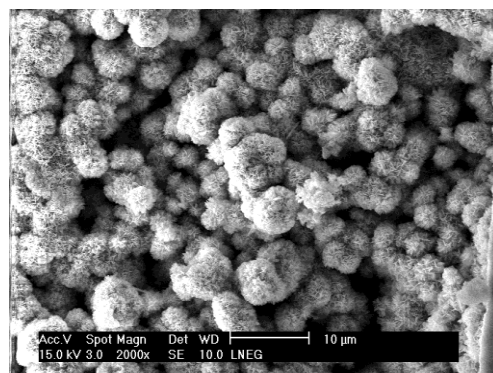
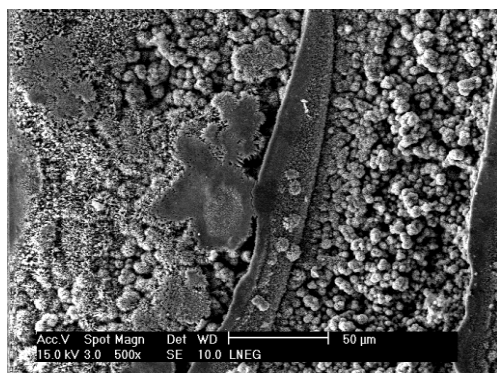
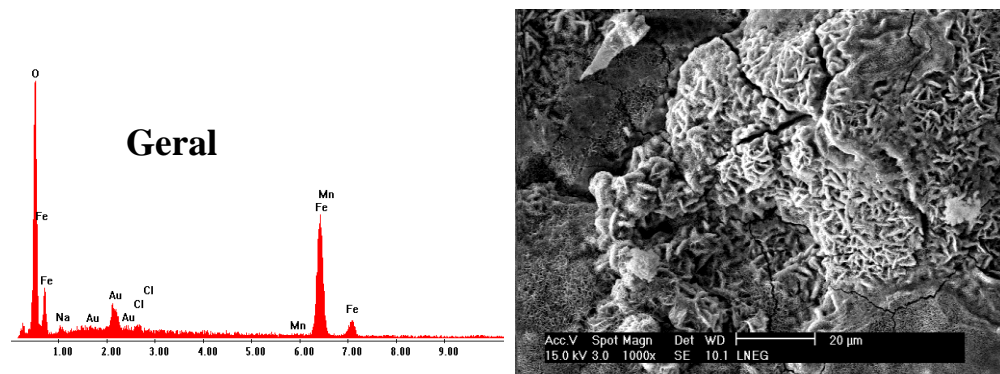
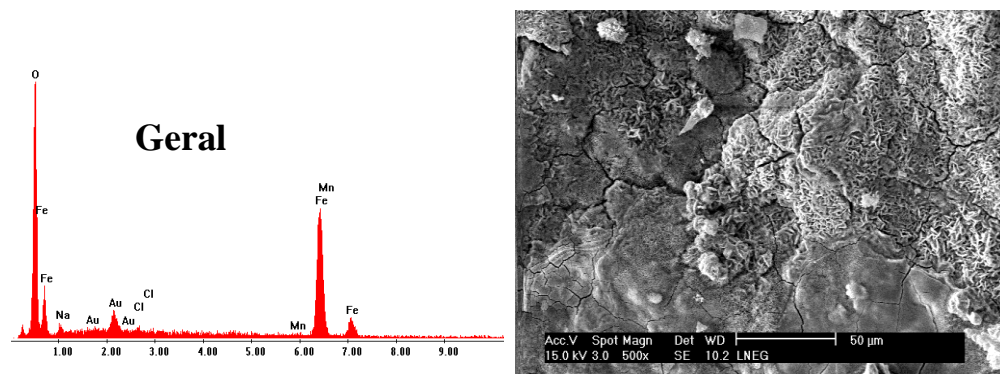
Anexos

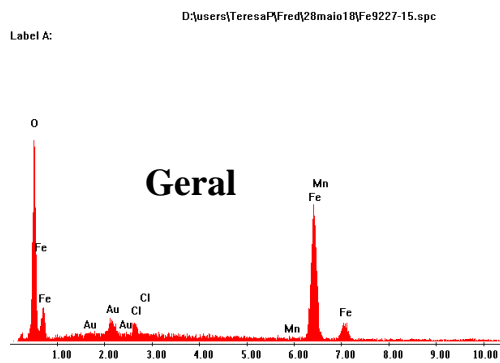
Anexo I – SEM/EDS

Aço

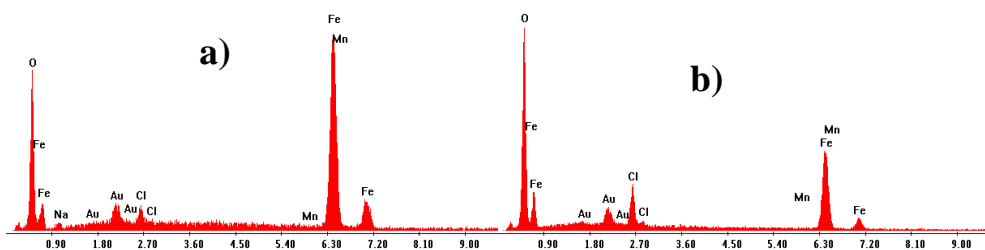
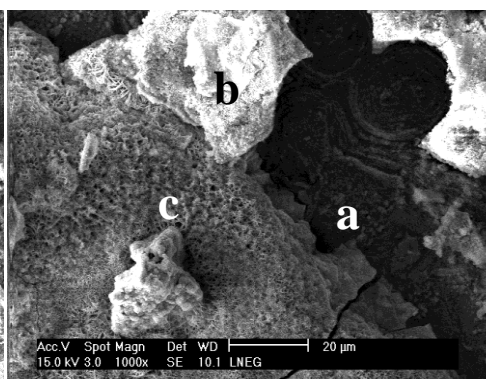
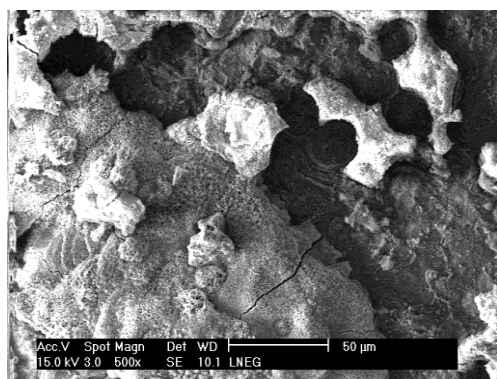
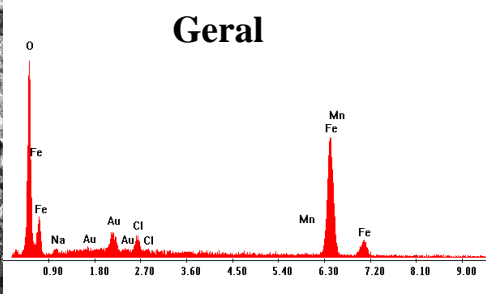
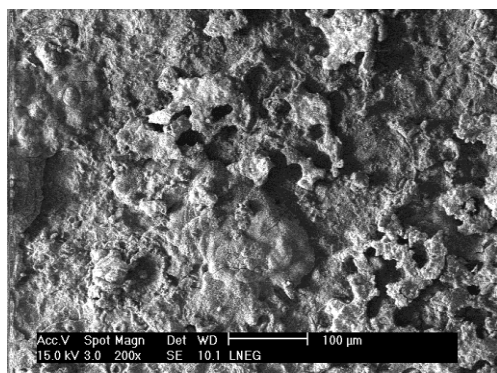
Aço – Ensaio NSN

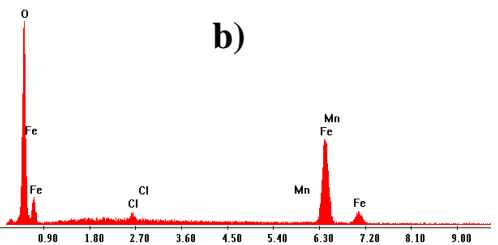
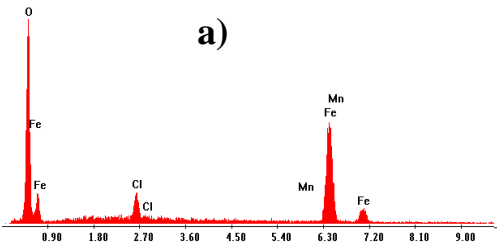
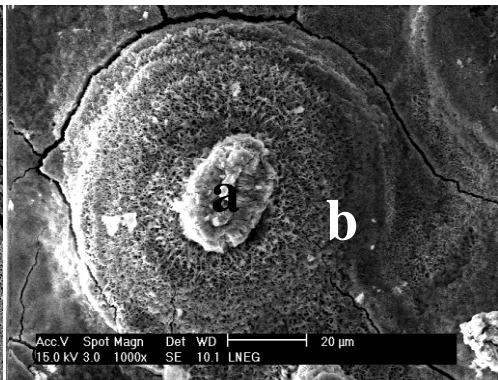
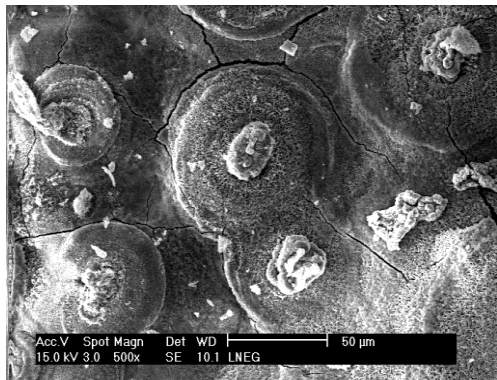
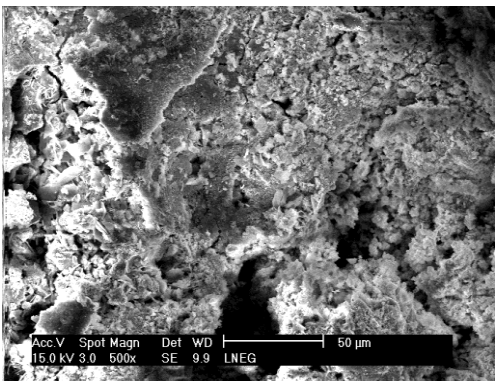
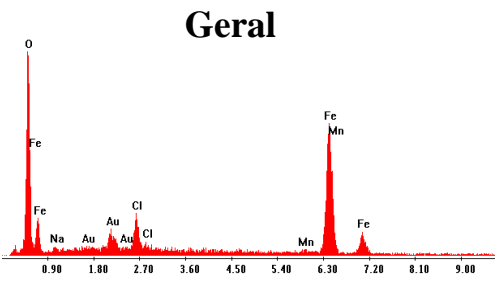
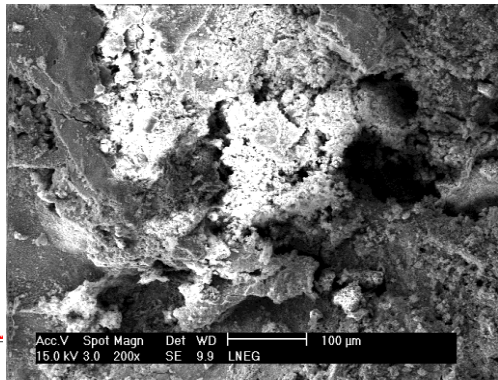
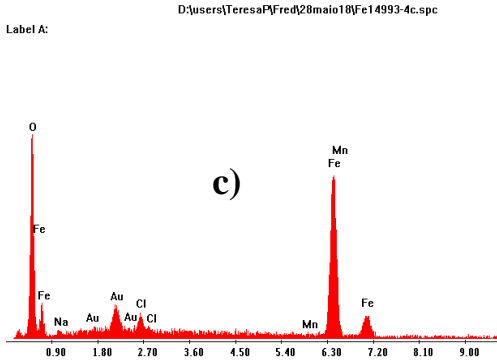


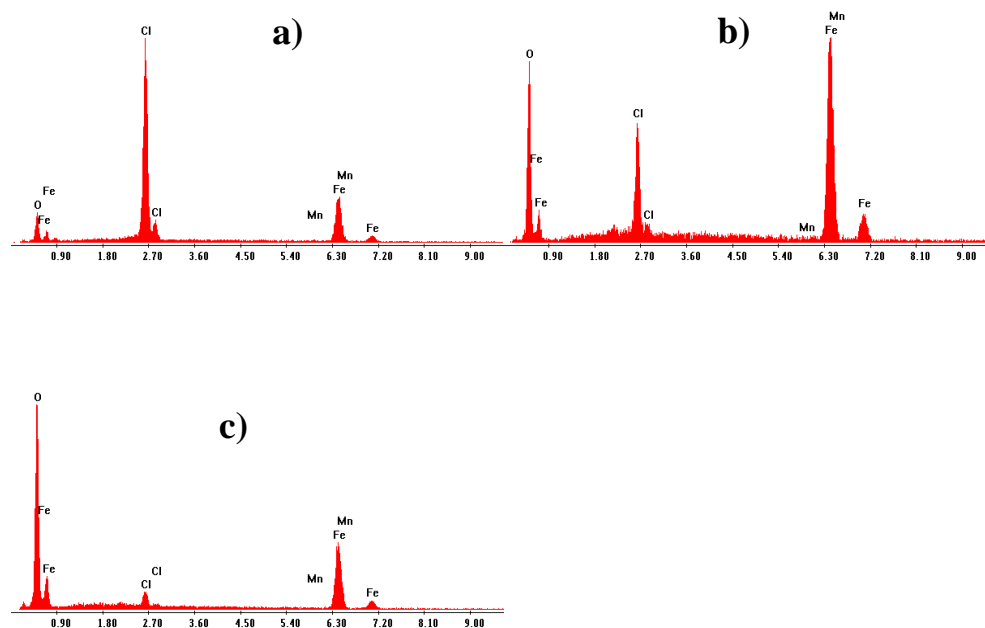
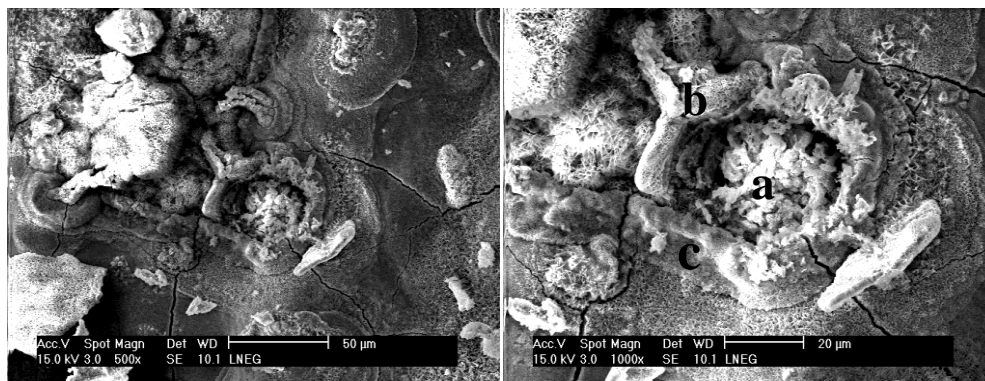




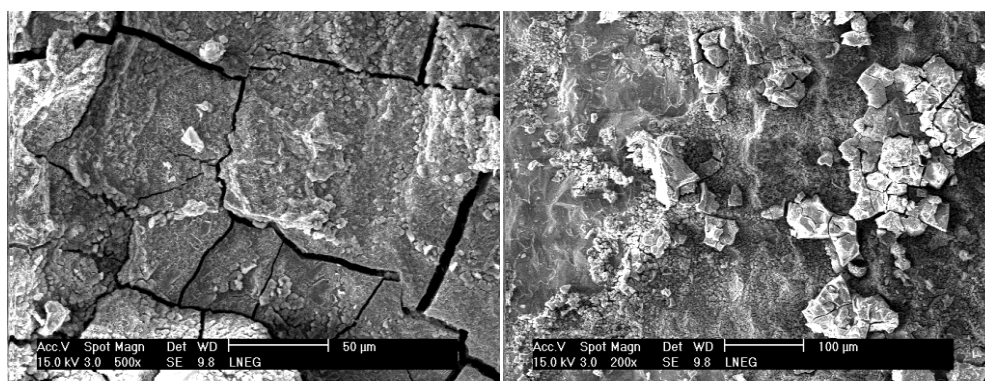
Aço – Ensaio CNSN

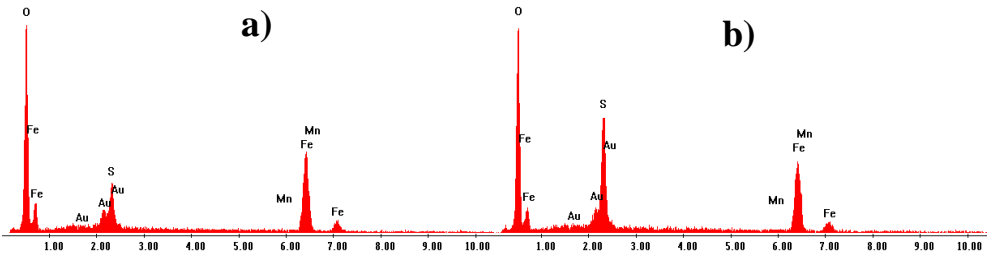
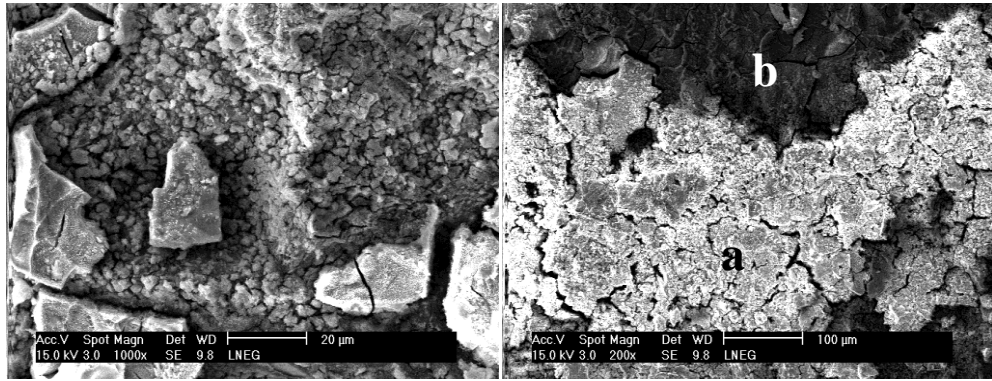
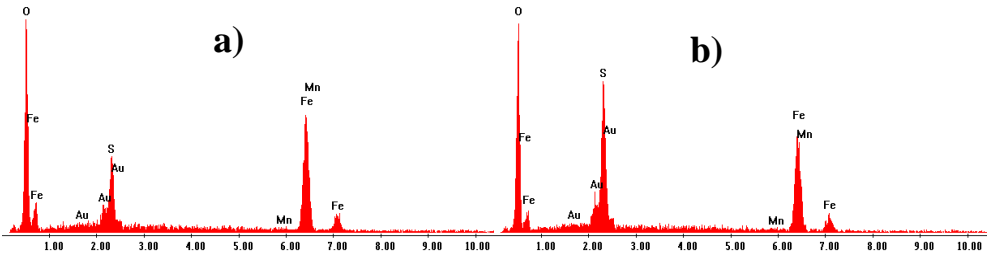
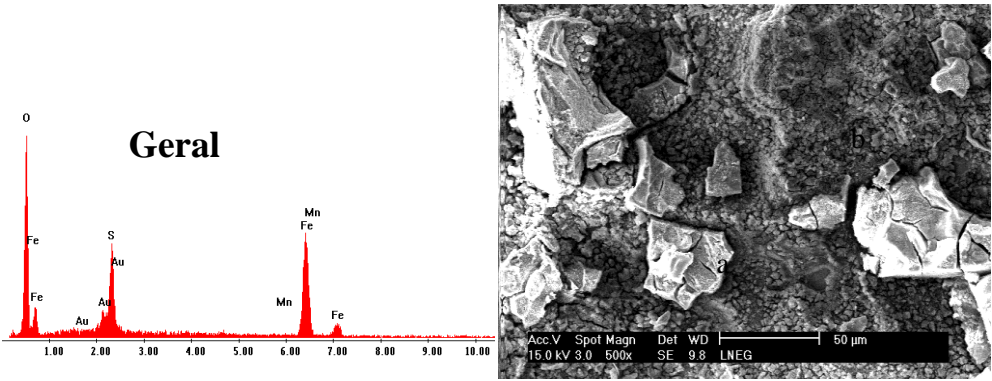




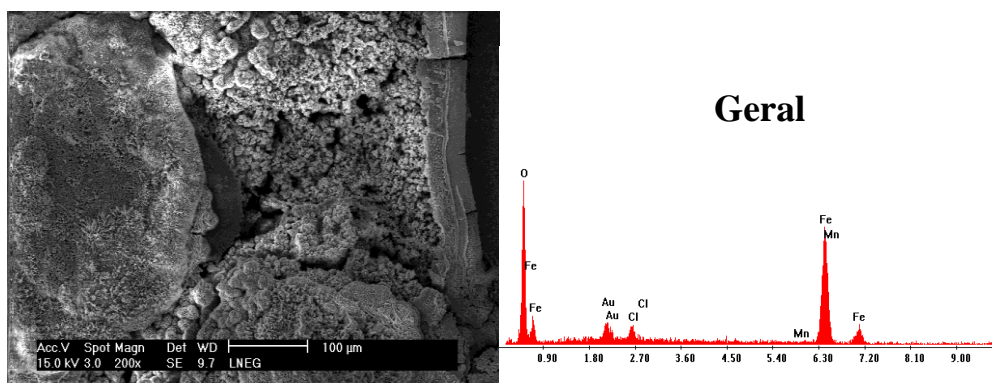
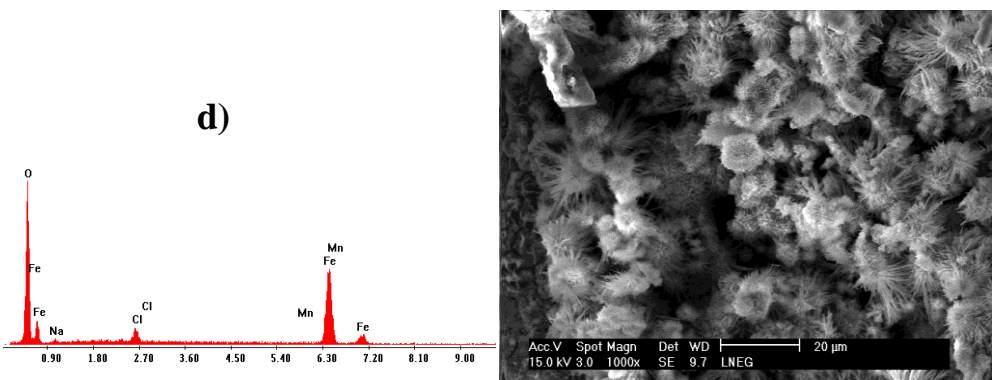
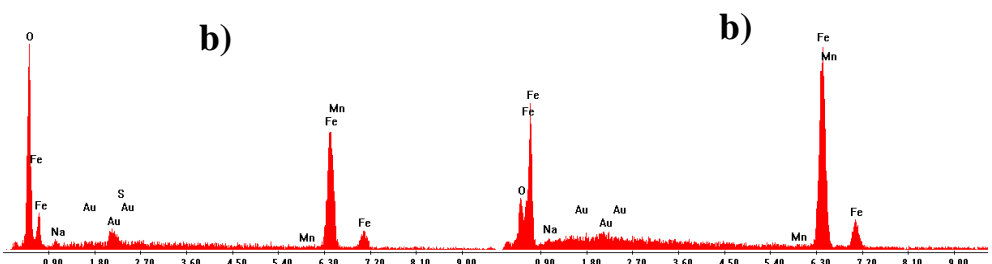
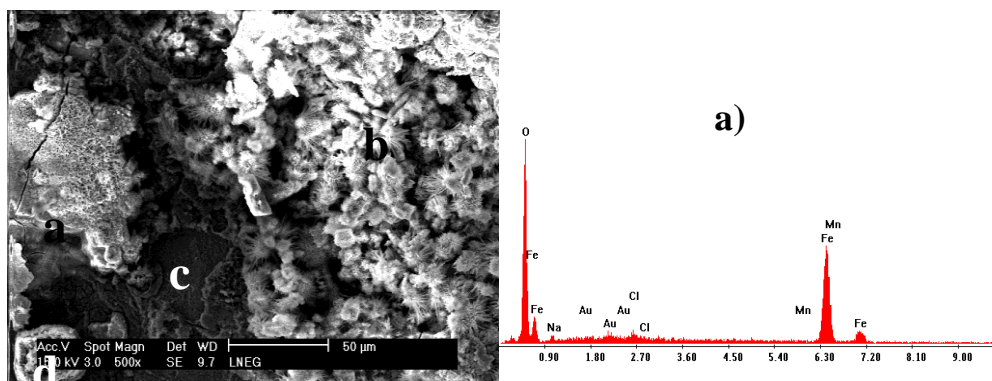


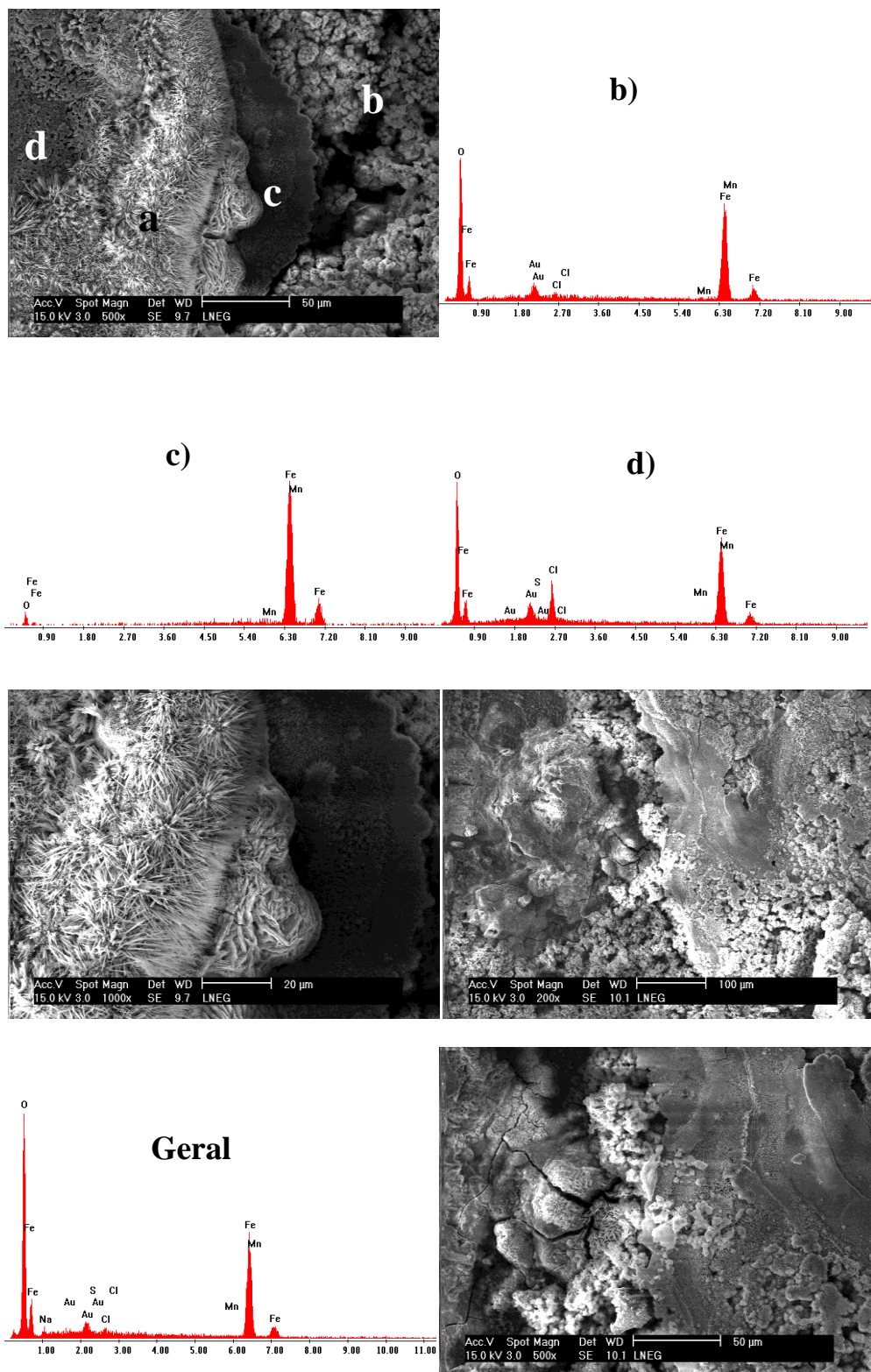
Aço – Ensaio DE

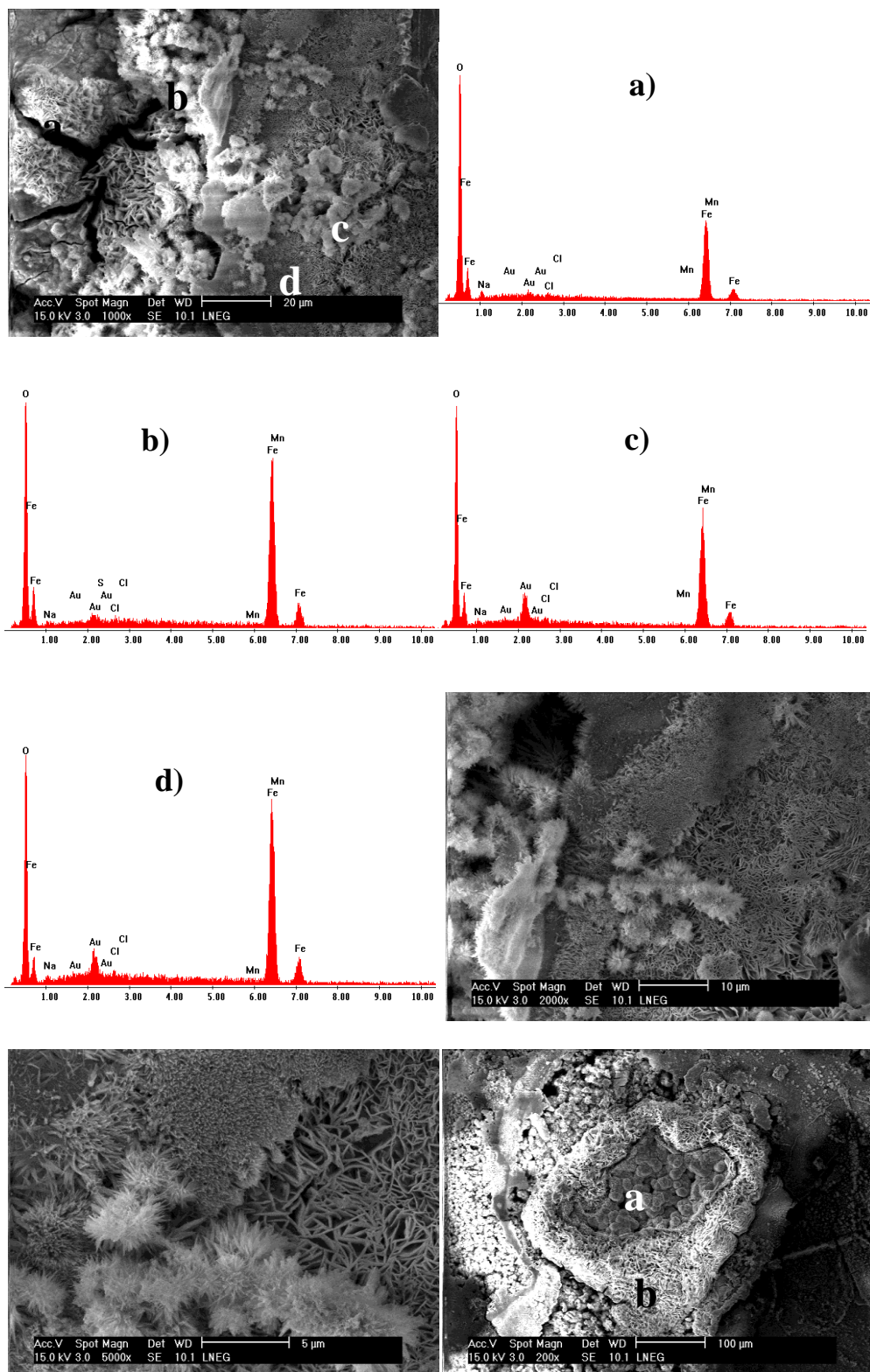


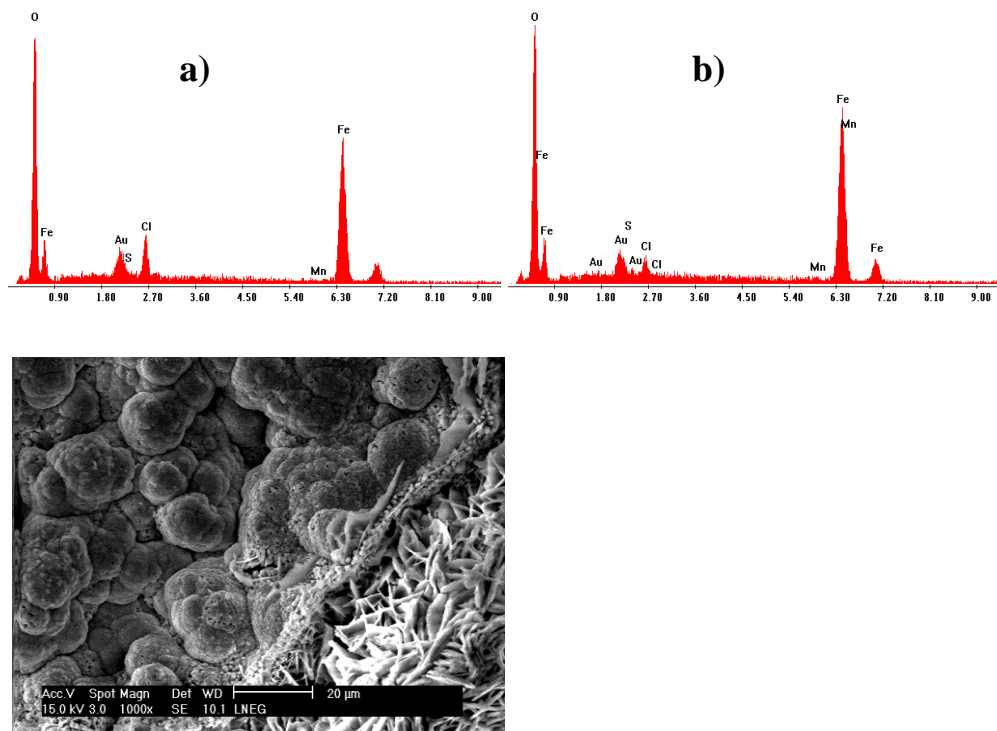


Aço – Ensaio CNSN DE DN



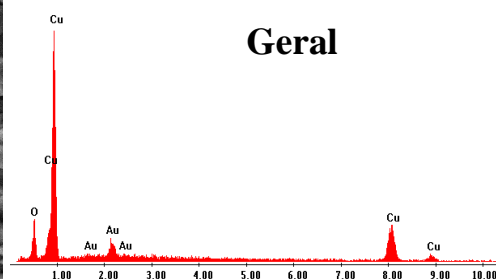
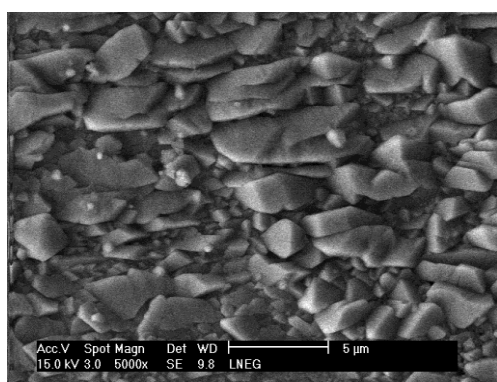
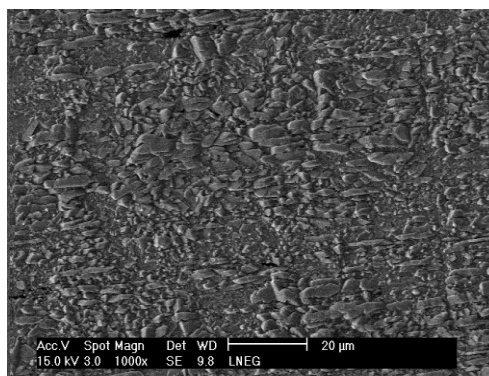
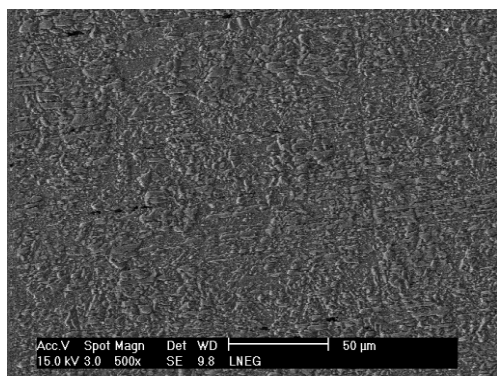




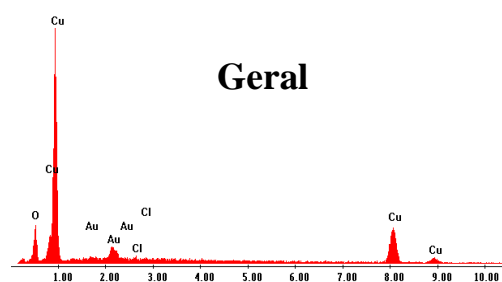
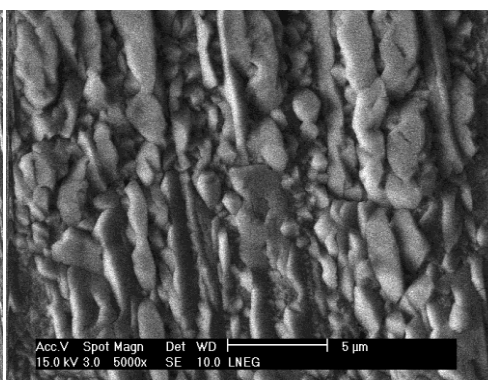
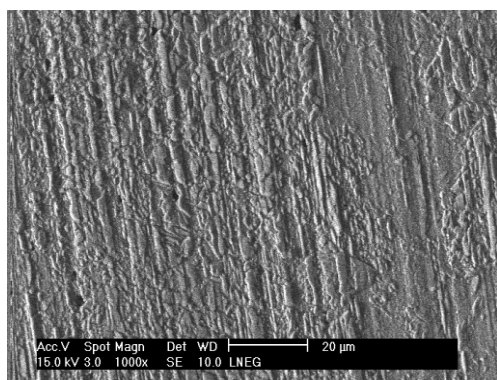


Cobre

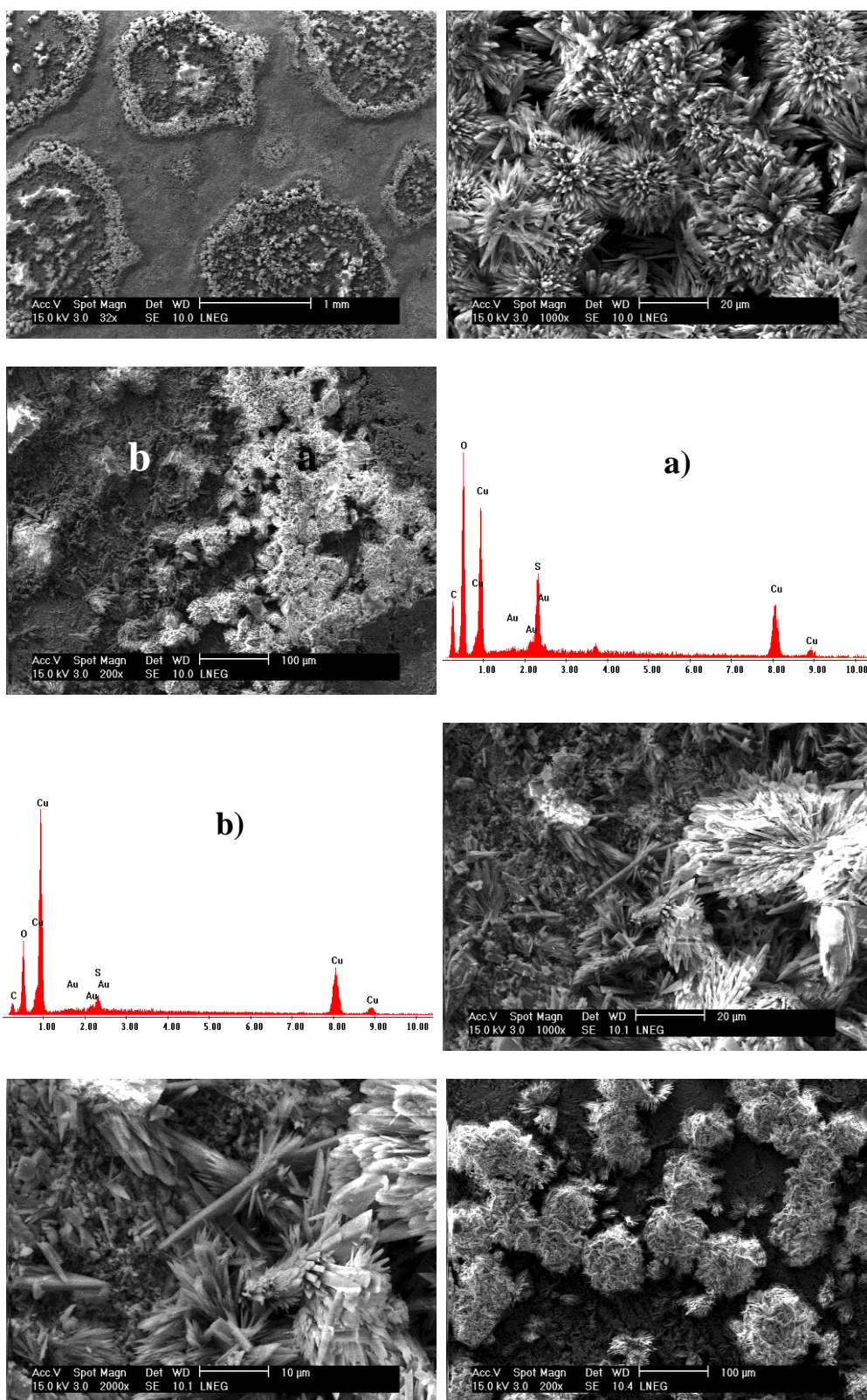
Cobre – Ensaio de NSN

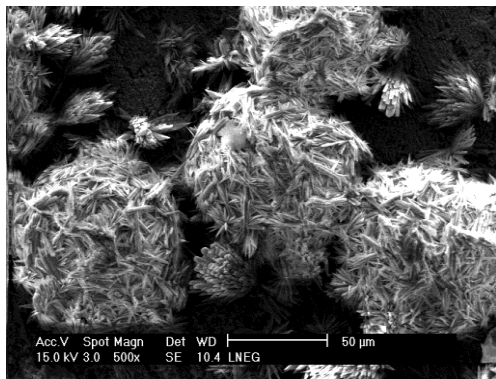


Cobre – Ensaio de CNSN

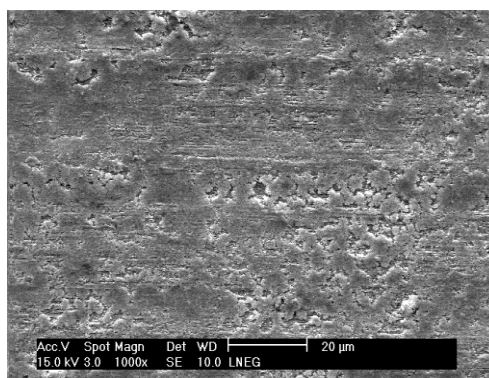
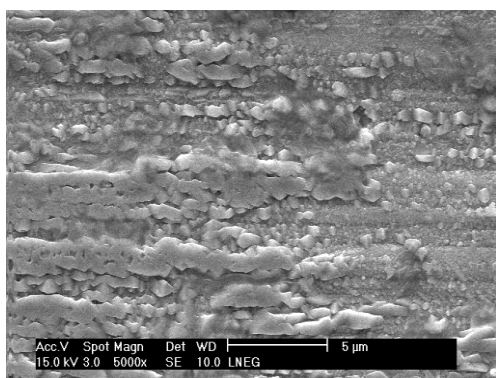
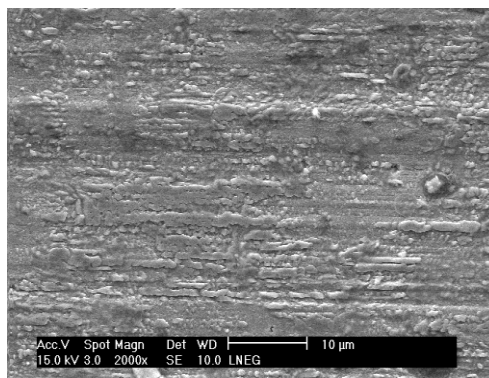
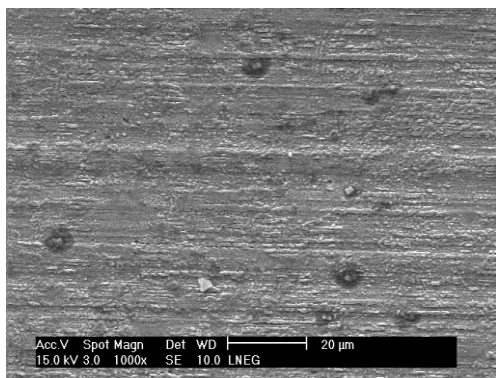
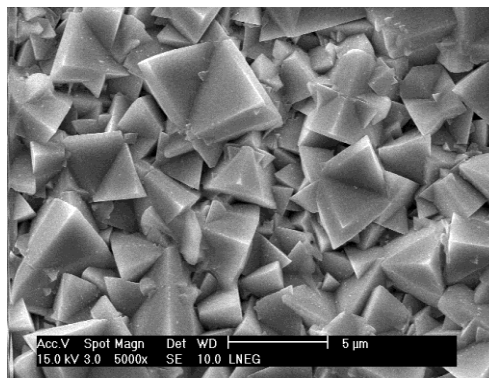
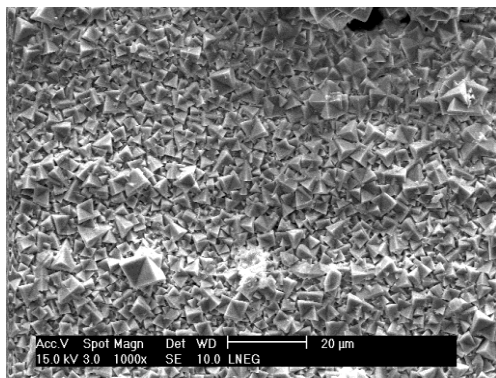


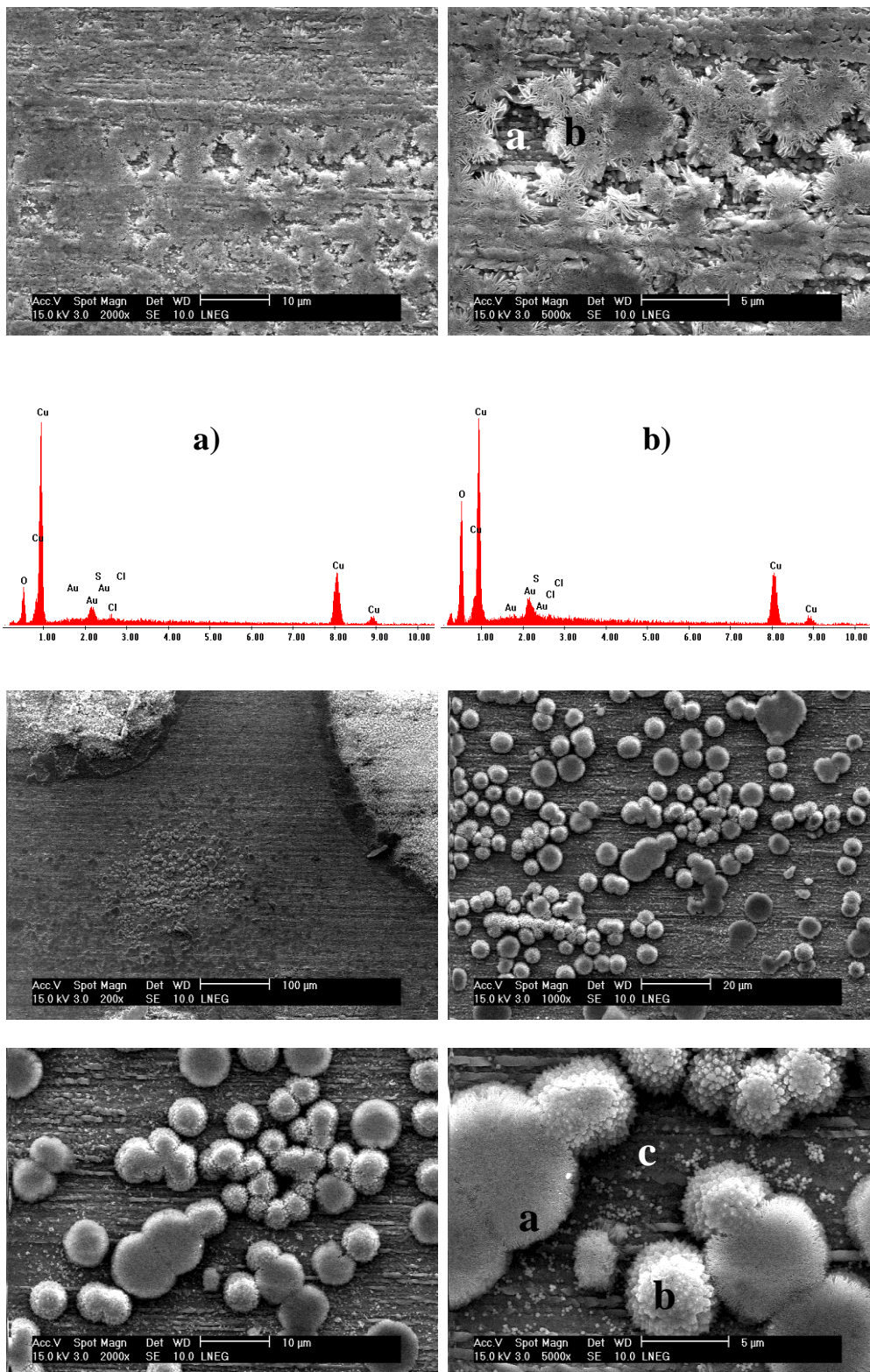
Cobre – Ensaio de DE

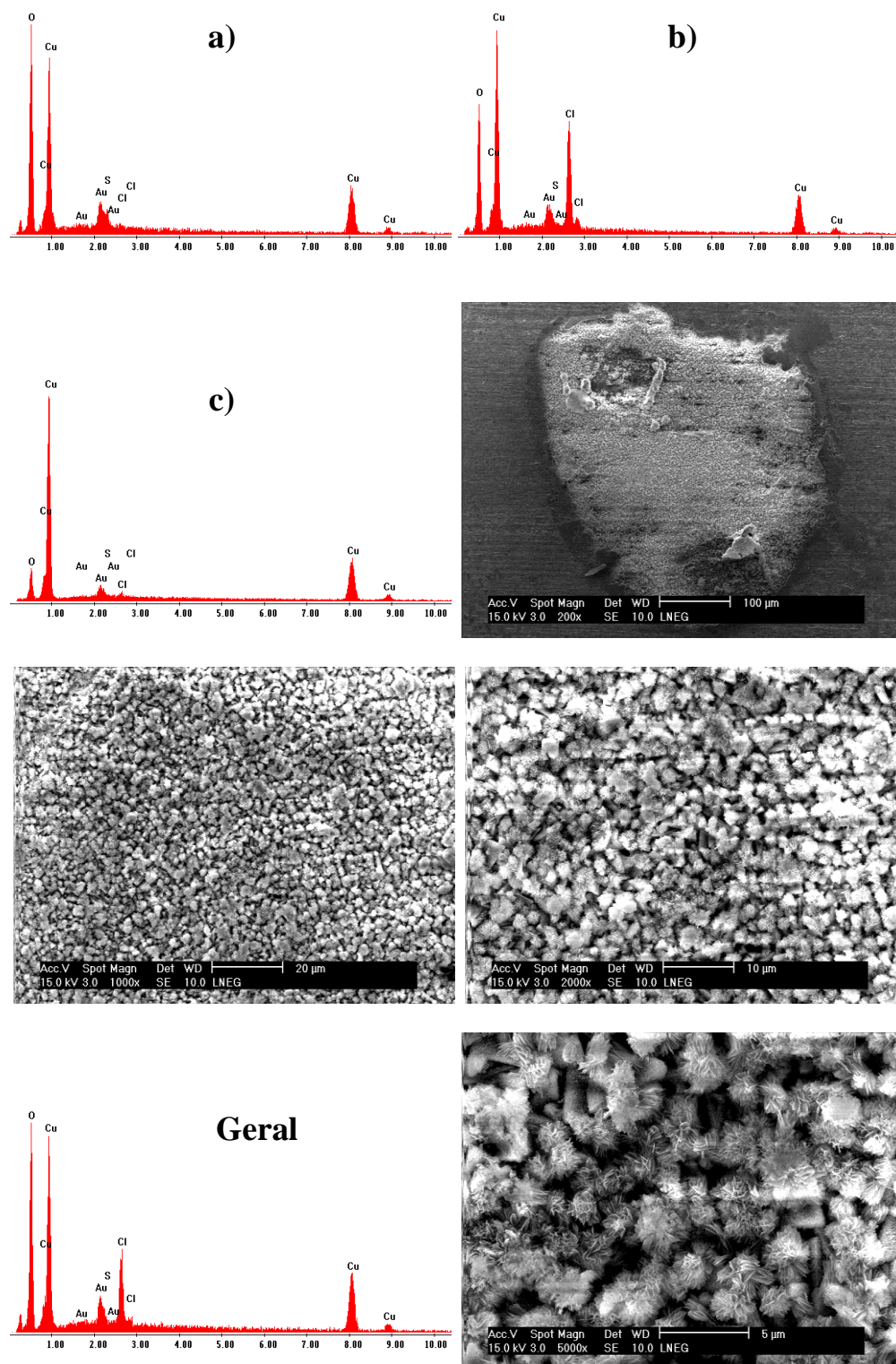




Cobre – Ensaio de CNSN DE DN

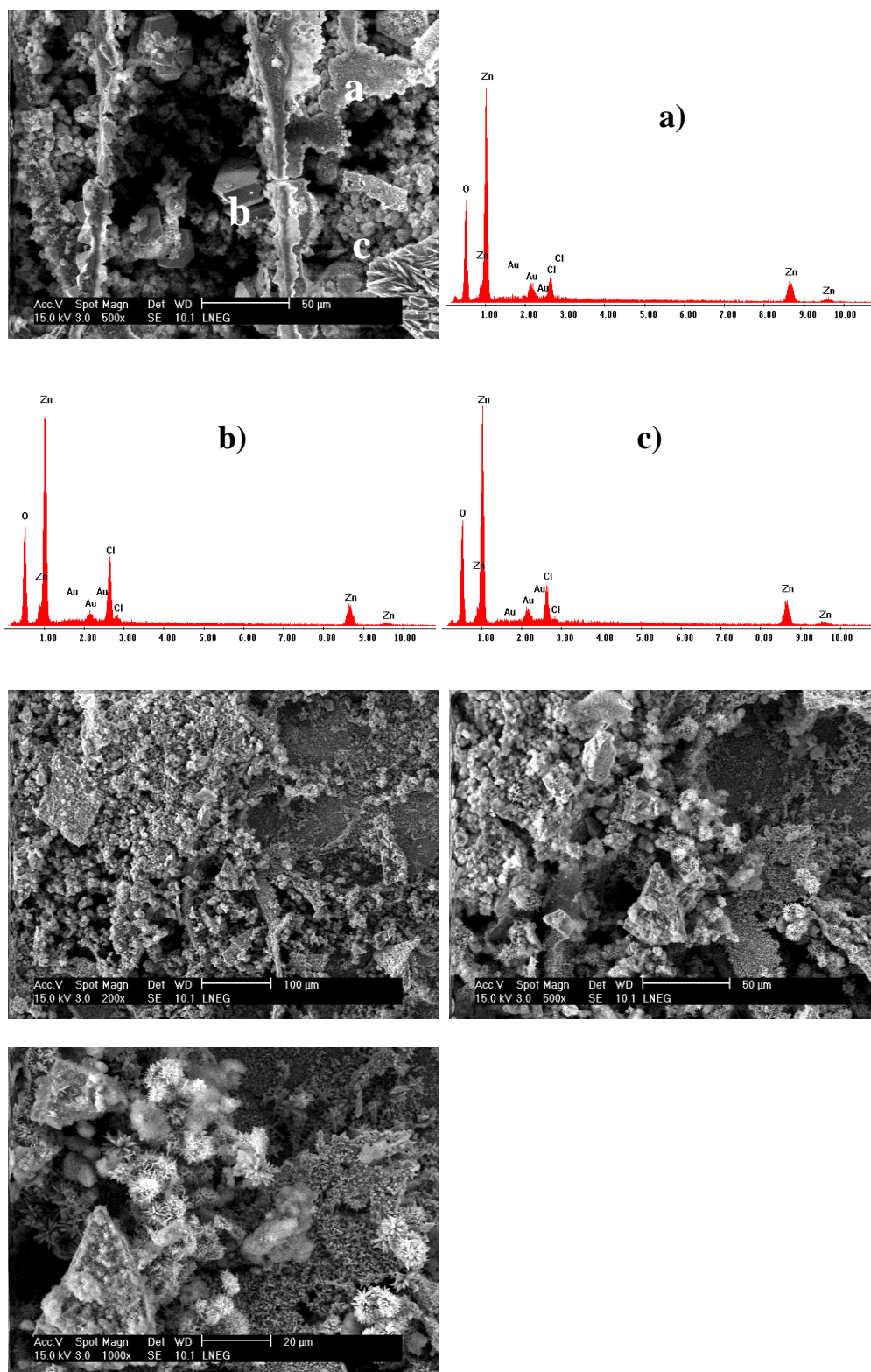




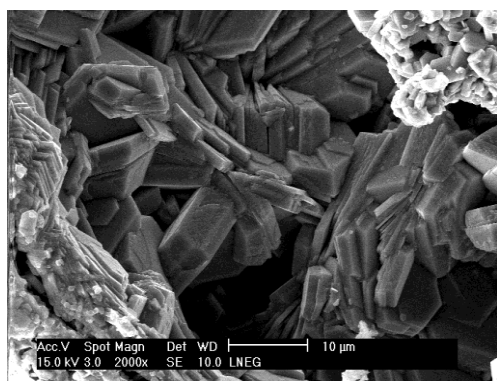
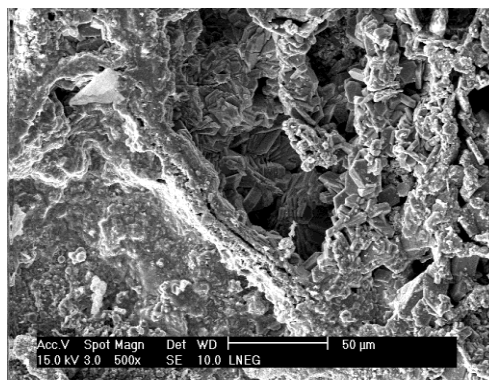
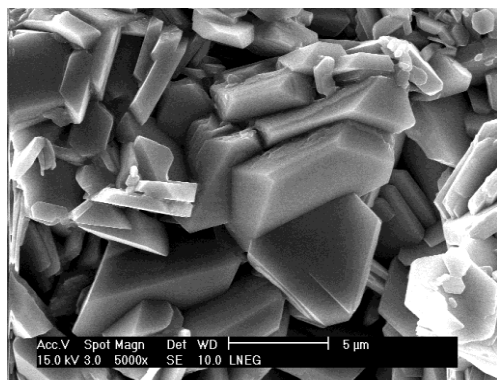
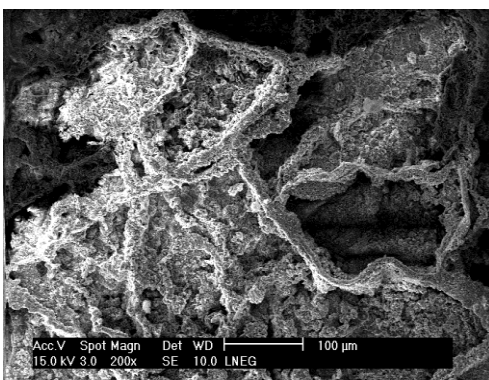
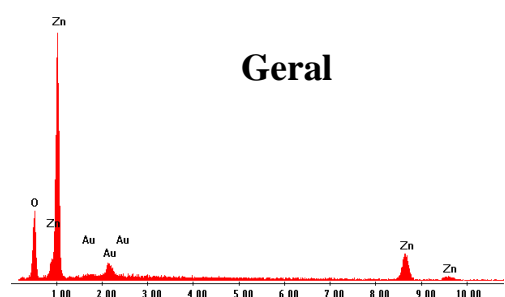
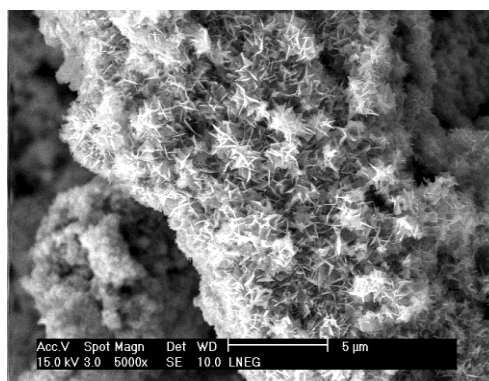
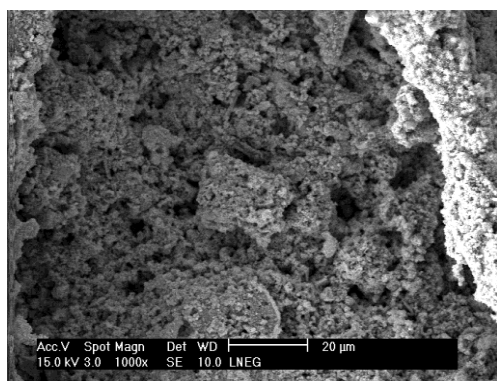


Zinco

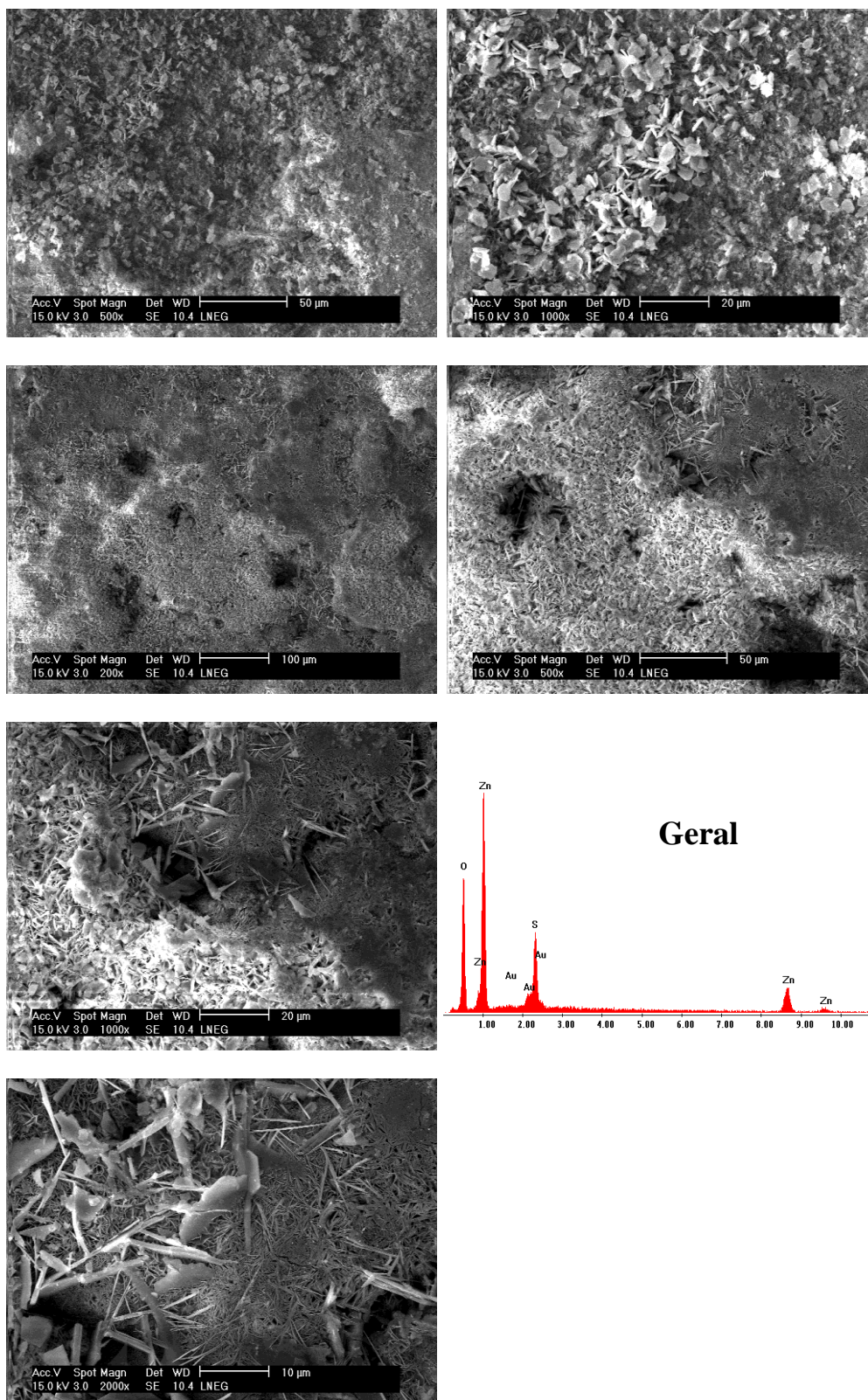
Zinco – Ensaio de NSN



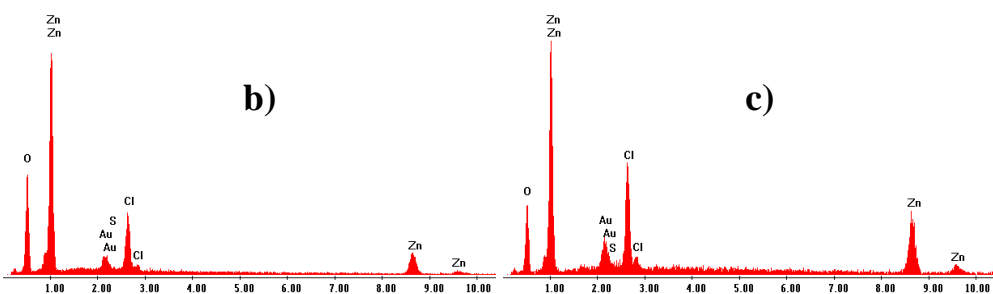
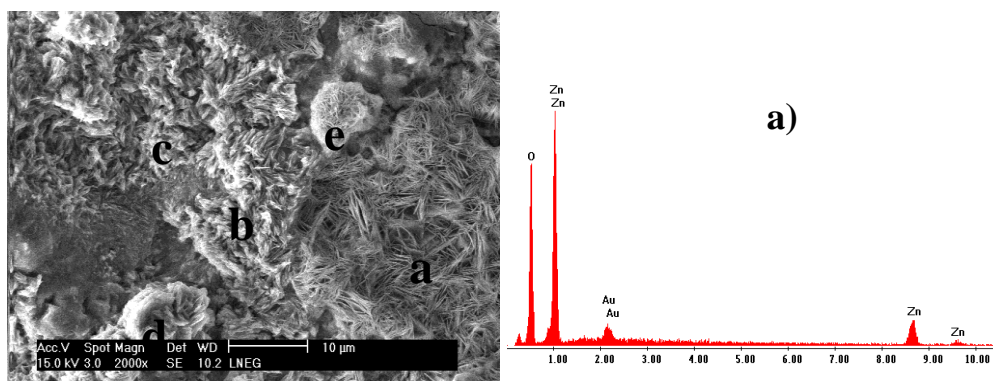
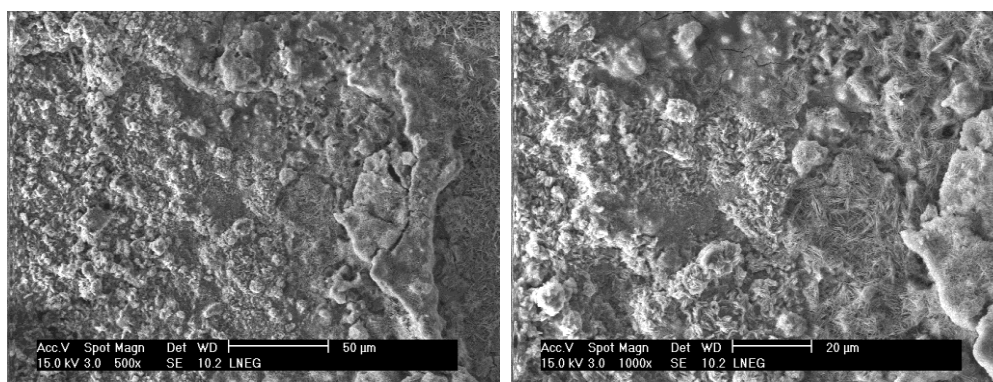
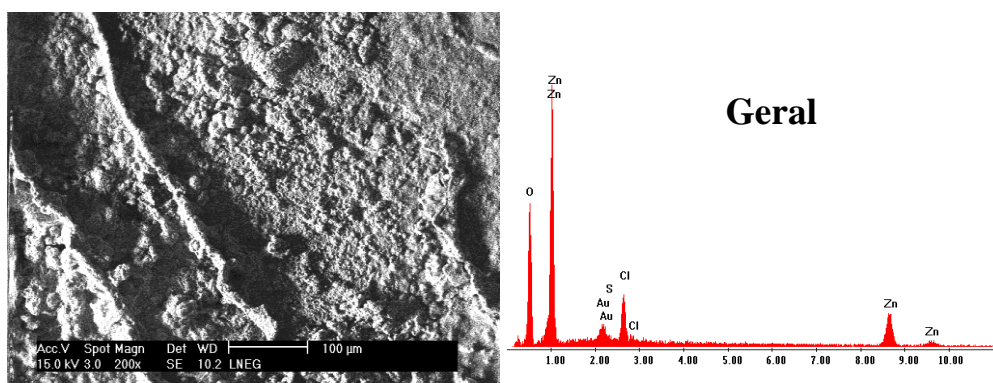
Zinco – Ensaio de CNSN

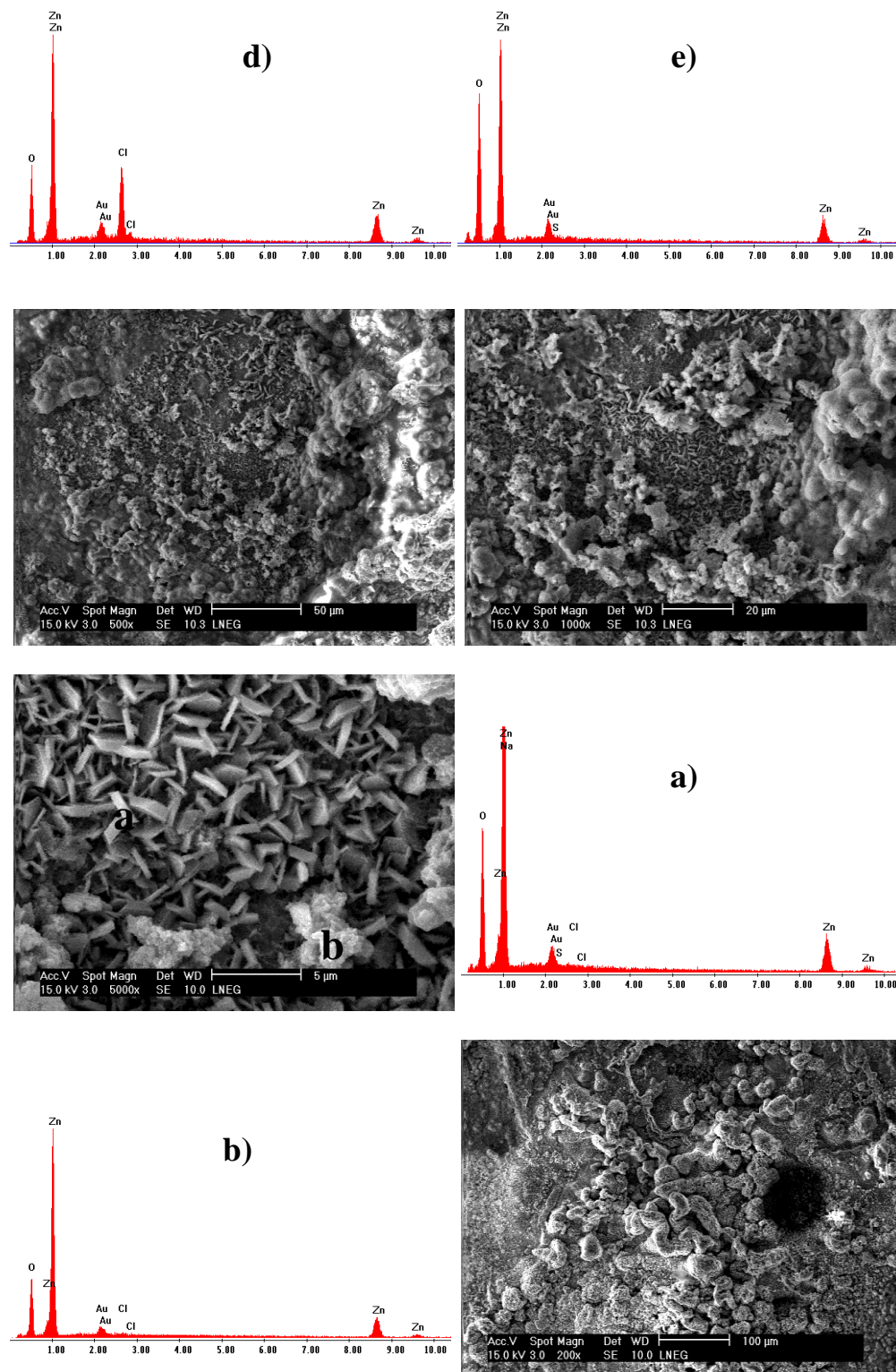


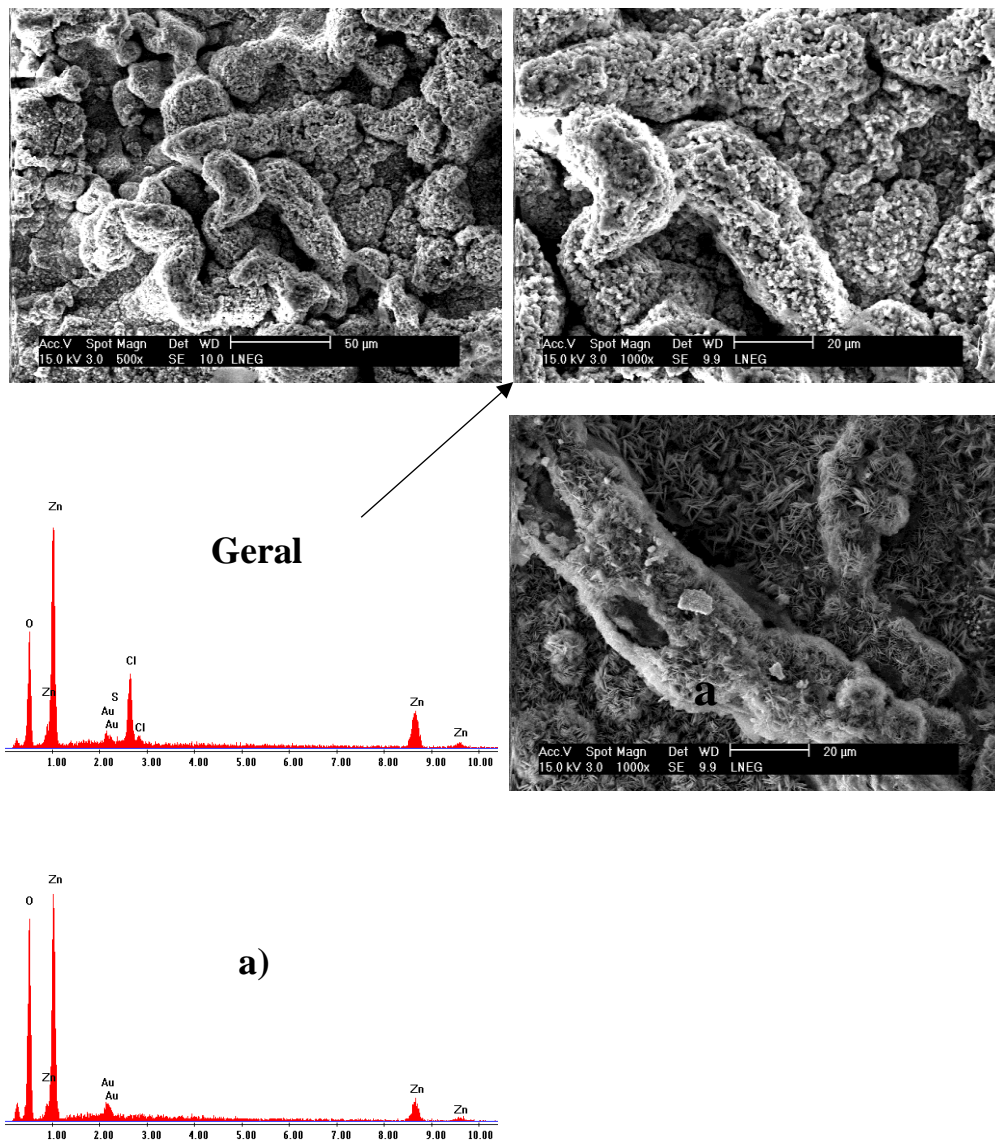
Zinco – Ensaio de DE



Zinco – Ensaio de CNSN DE DN

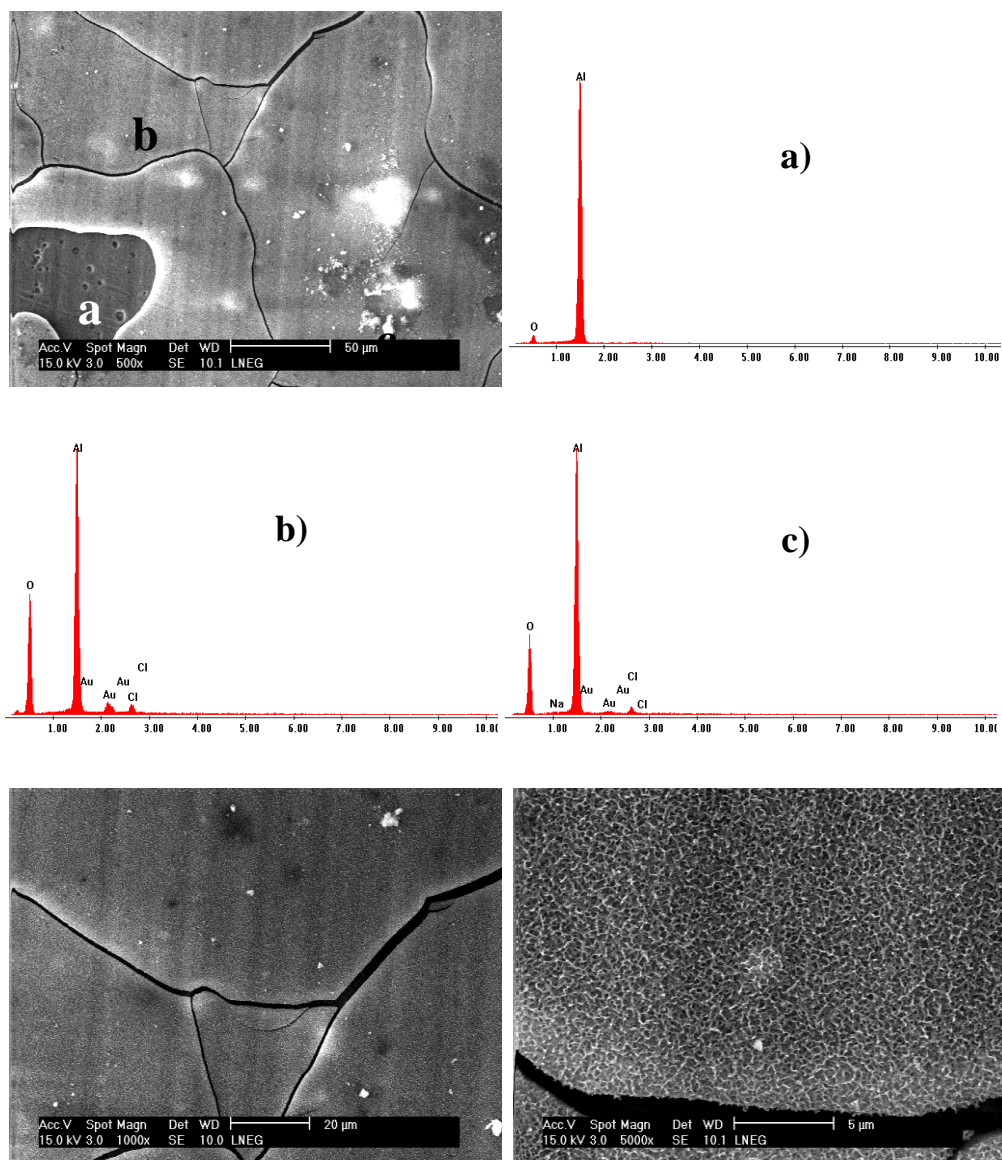




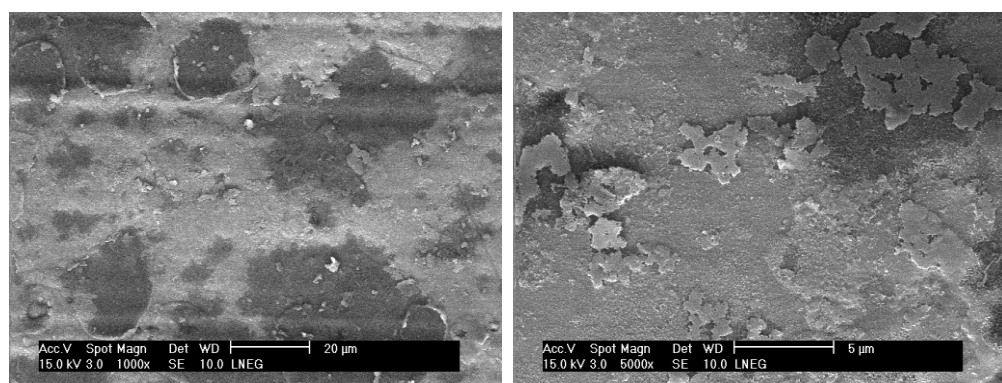


Alumínio

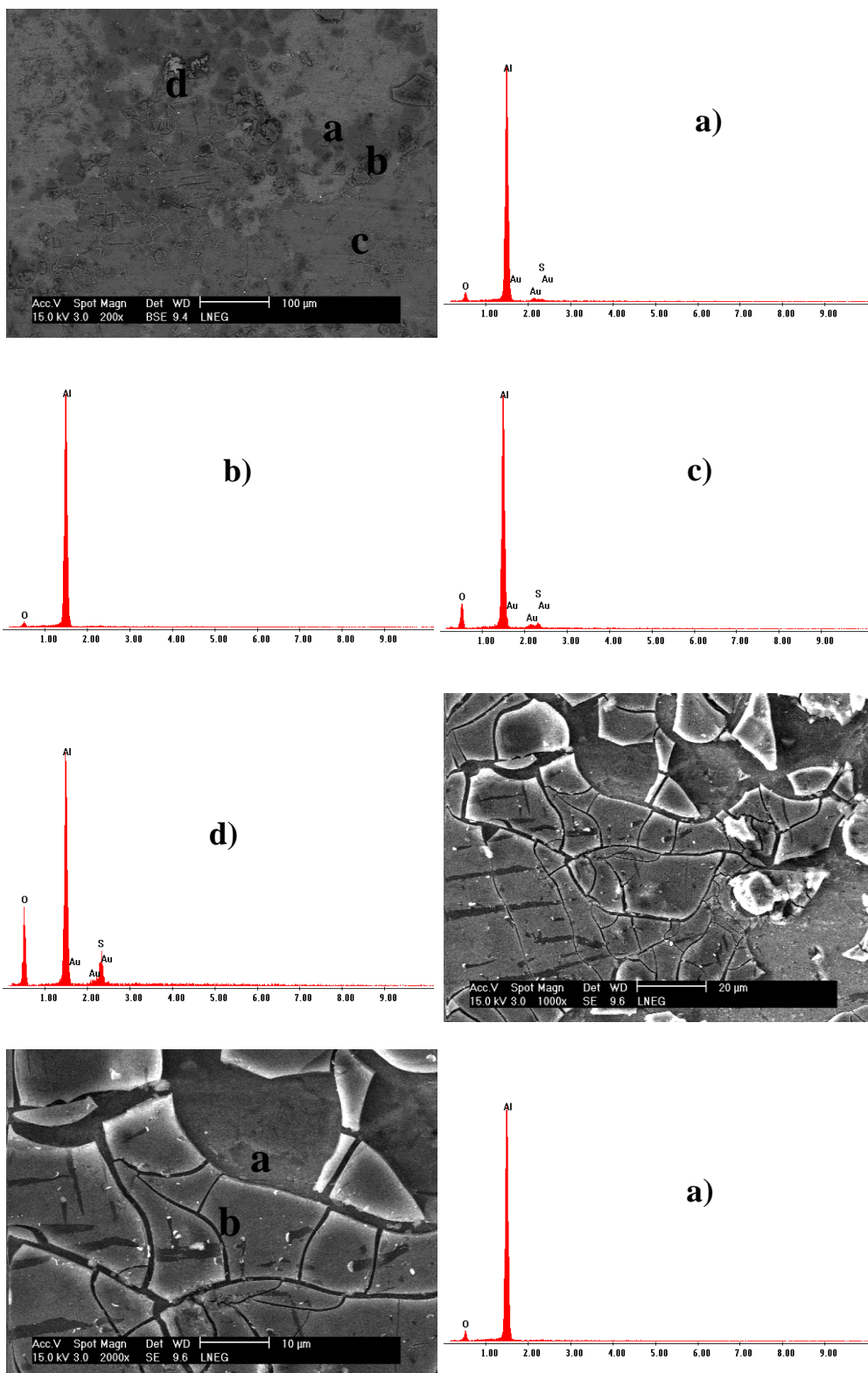
Alumínio – Ensaio de NSN

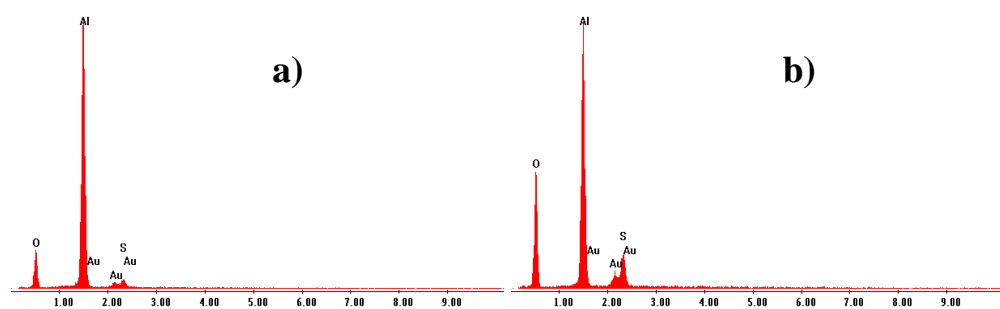
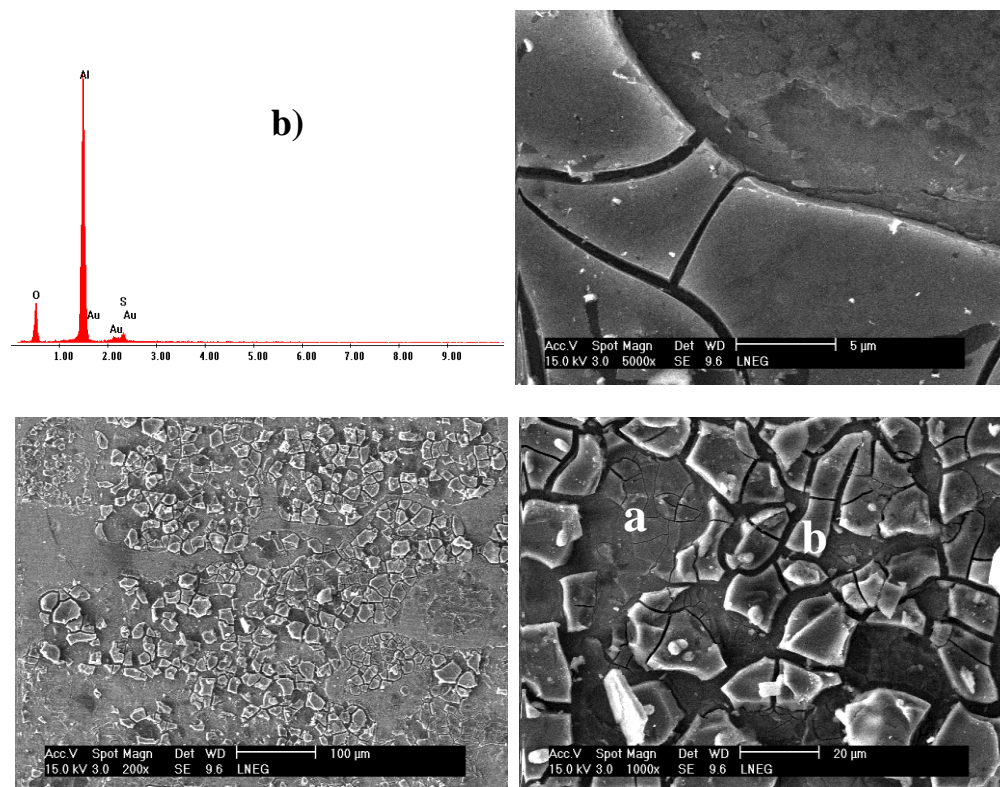


Alumínio – Ensaio de CNSN

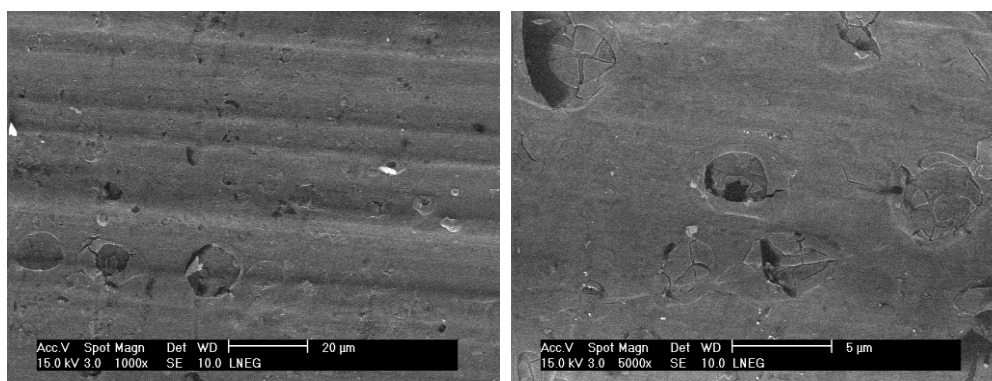


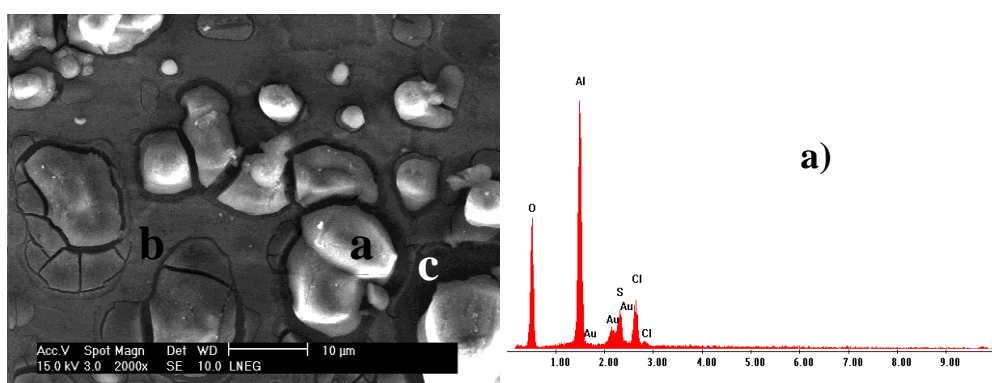
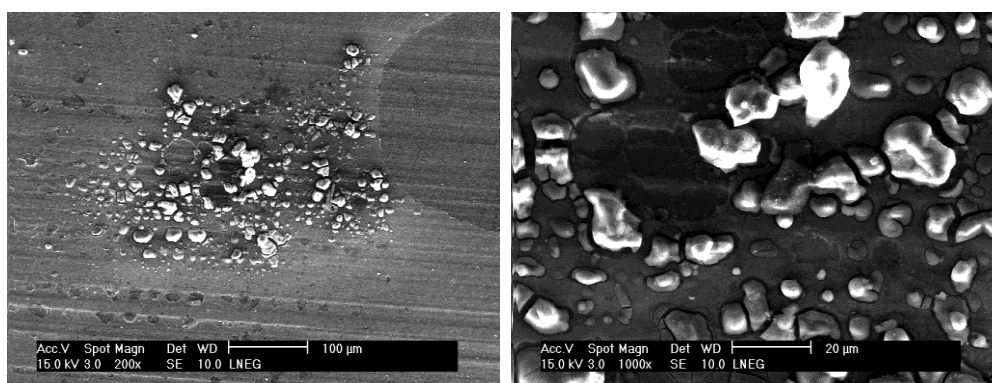
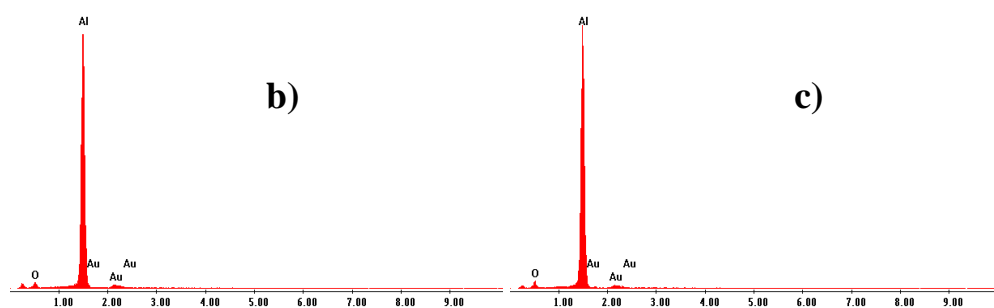
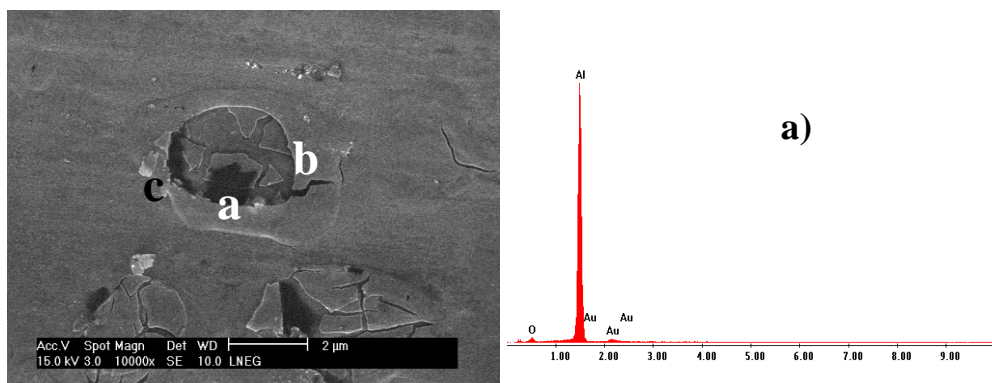
Alumínio – Ensaio de DE

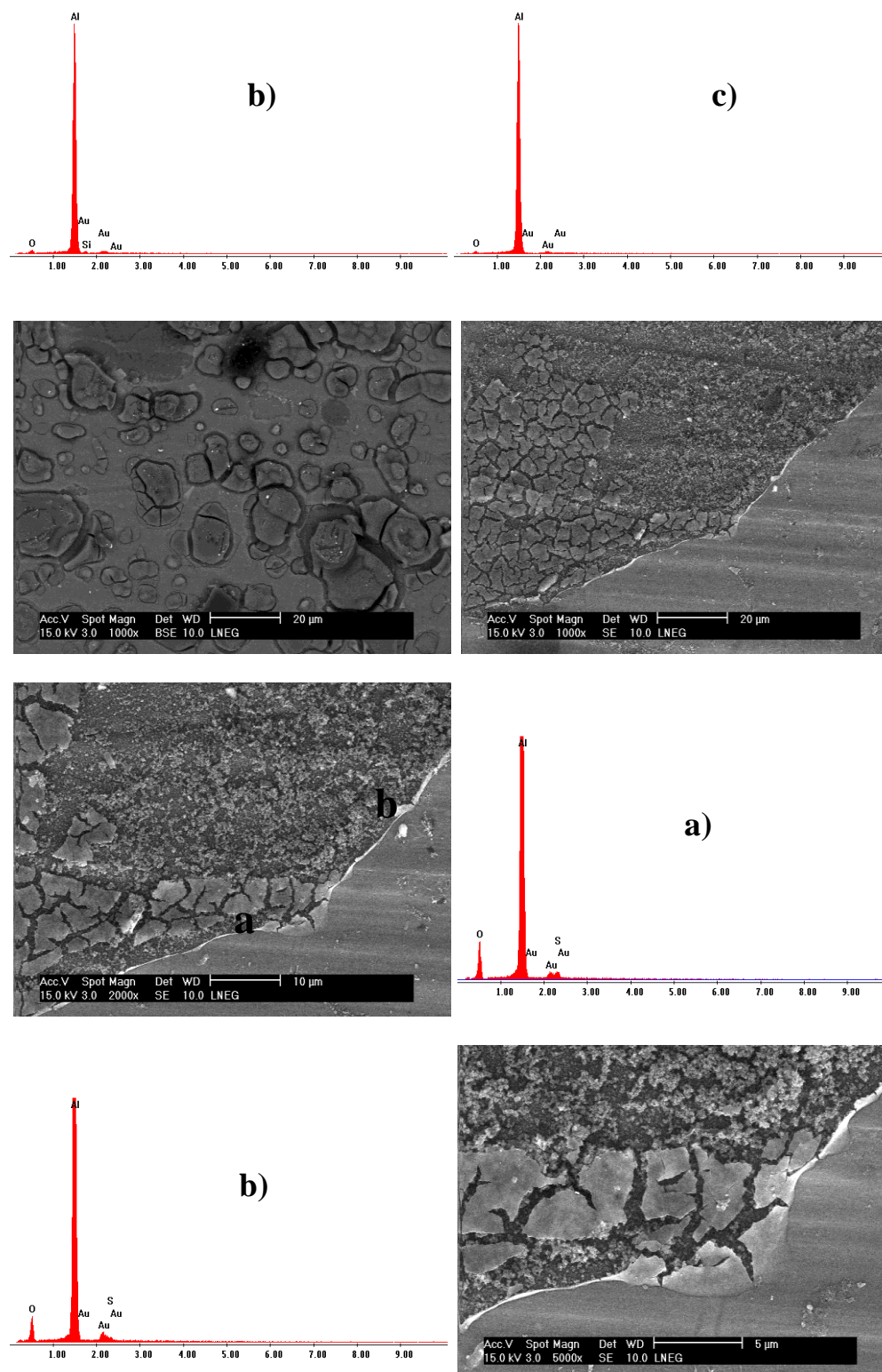




Alumínio – Ensaio de CNSN DE DN



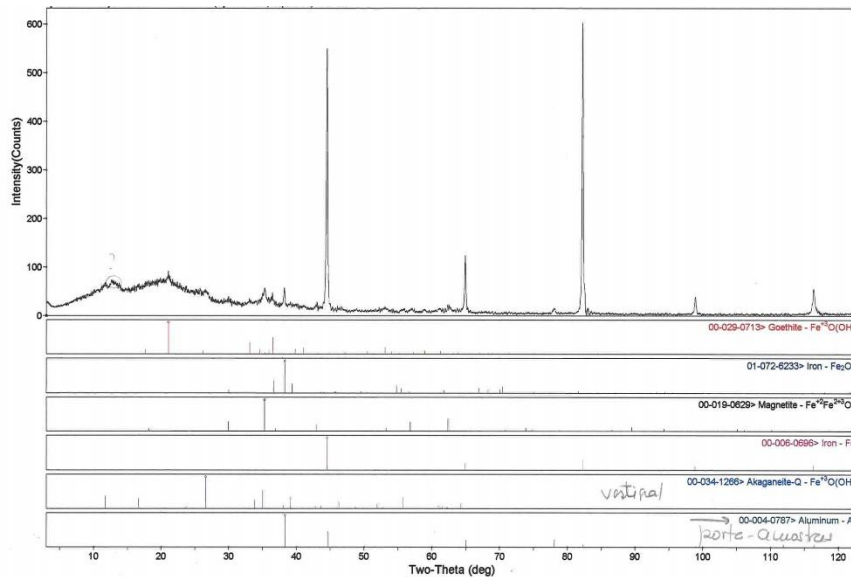




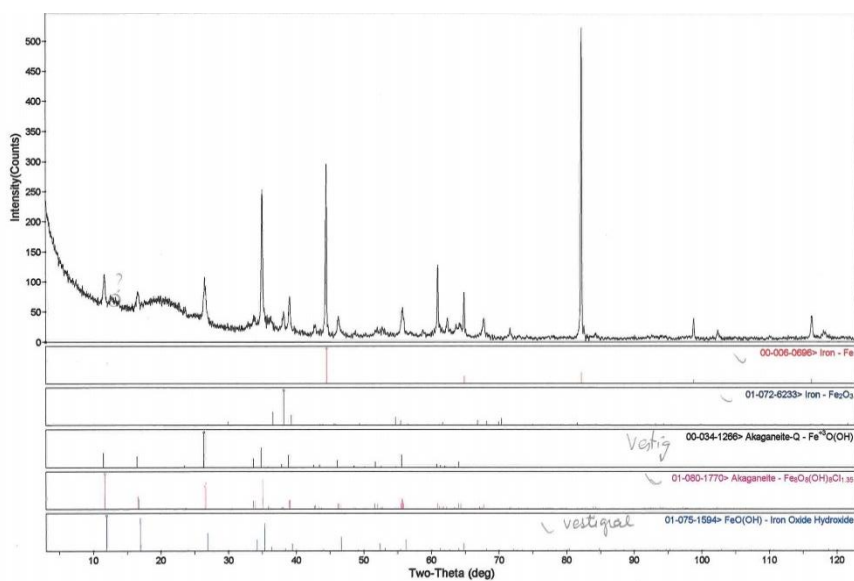
Anexo II – XRD

Aço

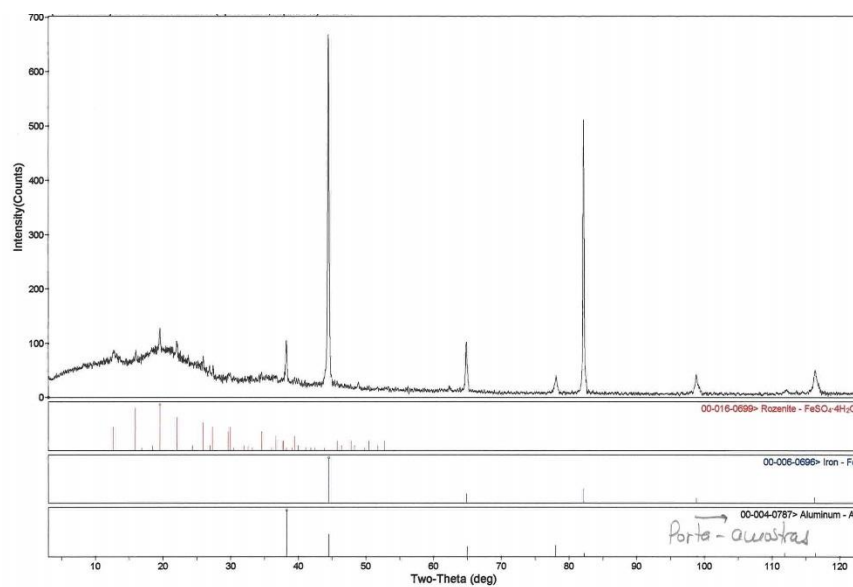
Ensaio NSN



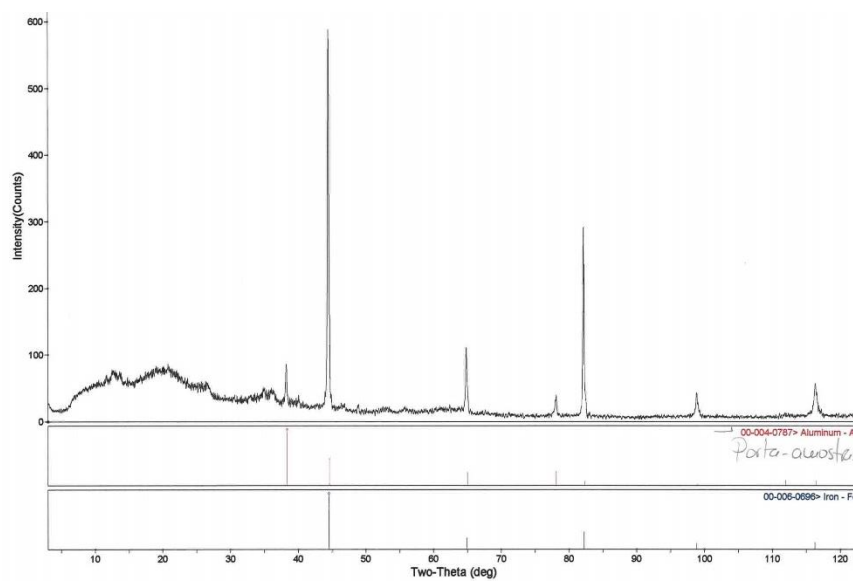
Ensaio CNSN



Ensaio DE

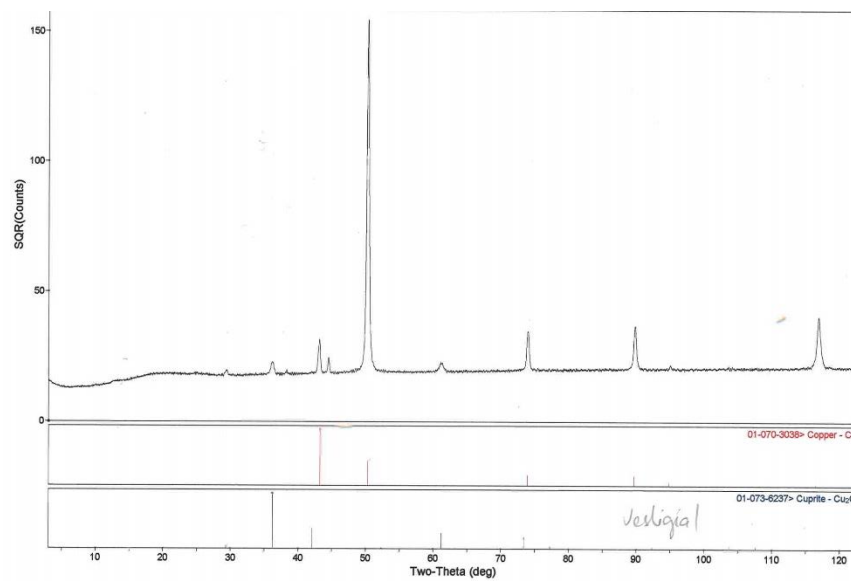


Ensaio CNSN DE DN

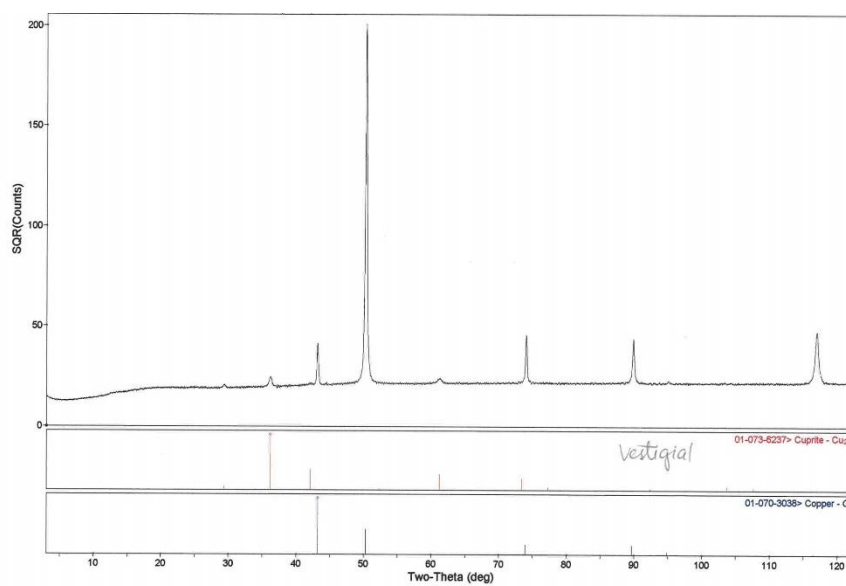


Cobre

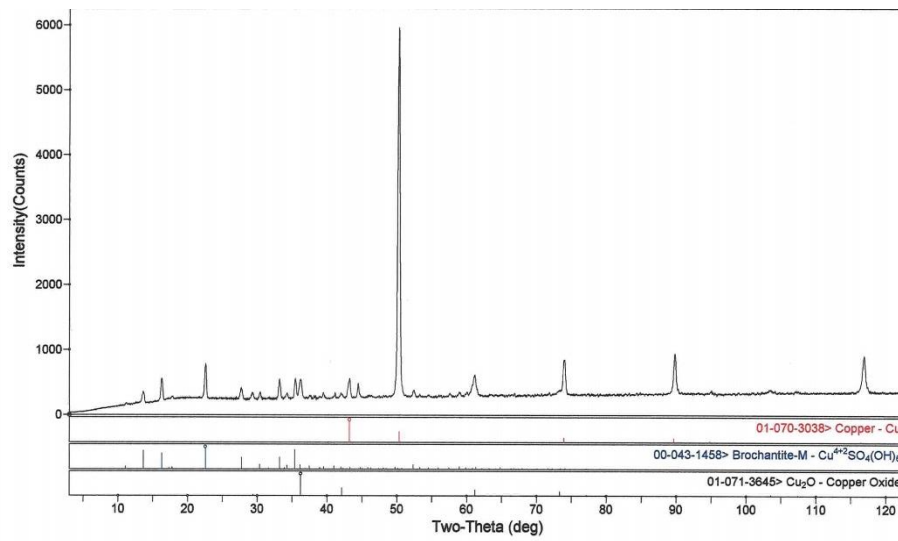
Ensaio NSN



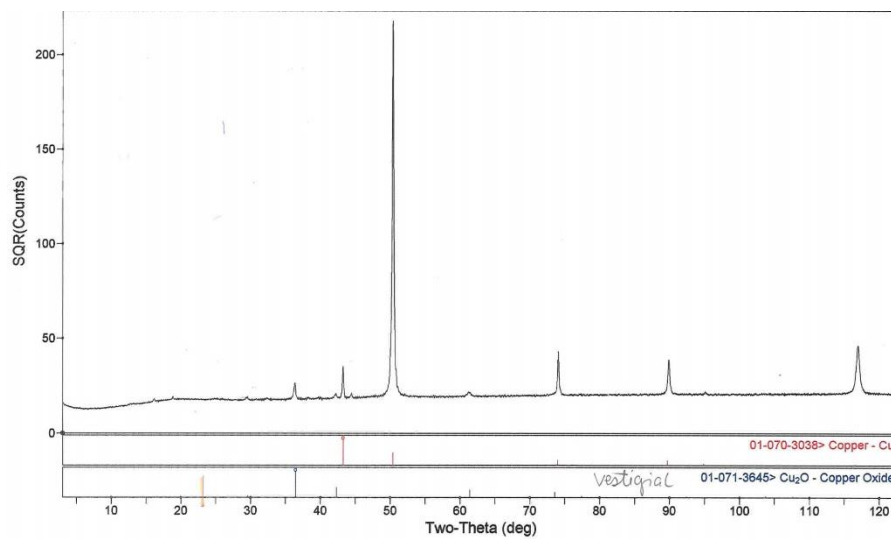
Ensaio CNSN



Ensaio DE

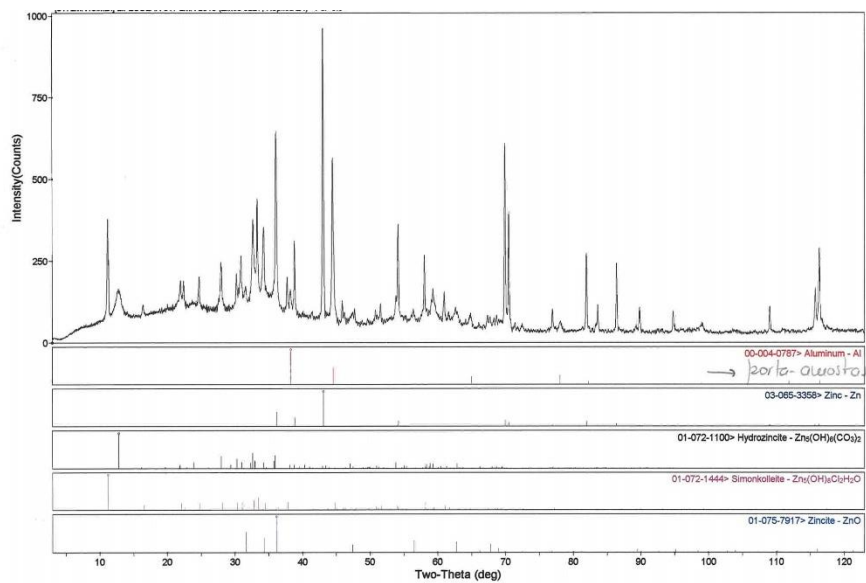


Ensaio CNSN DE DN

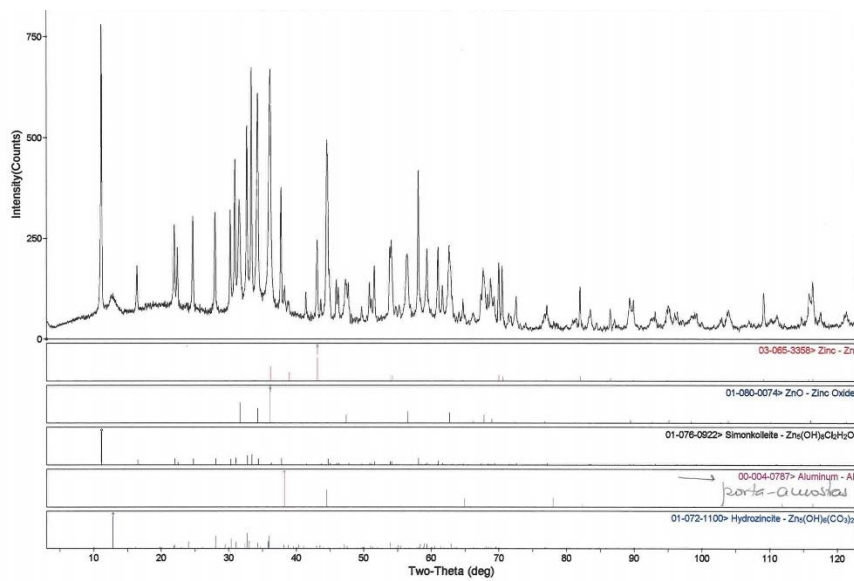


Zinco

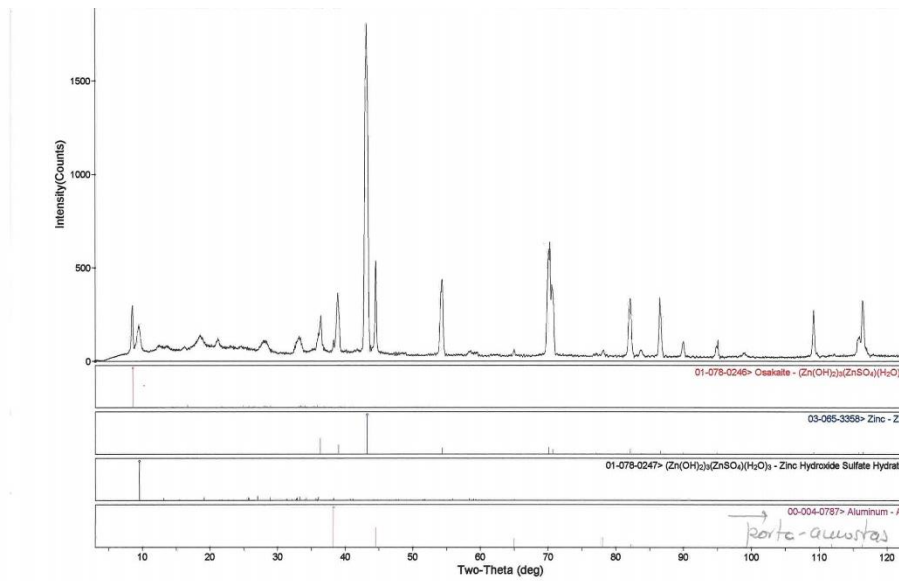
Ensaio NSN



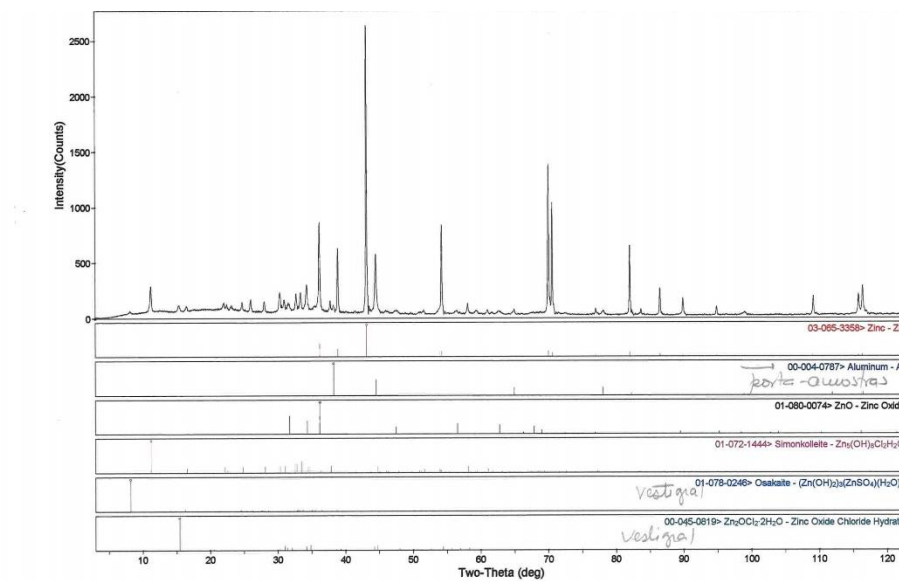
Ensaio CNSN



Ensaio DE

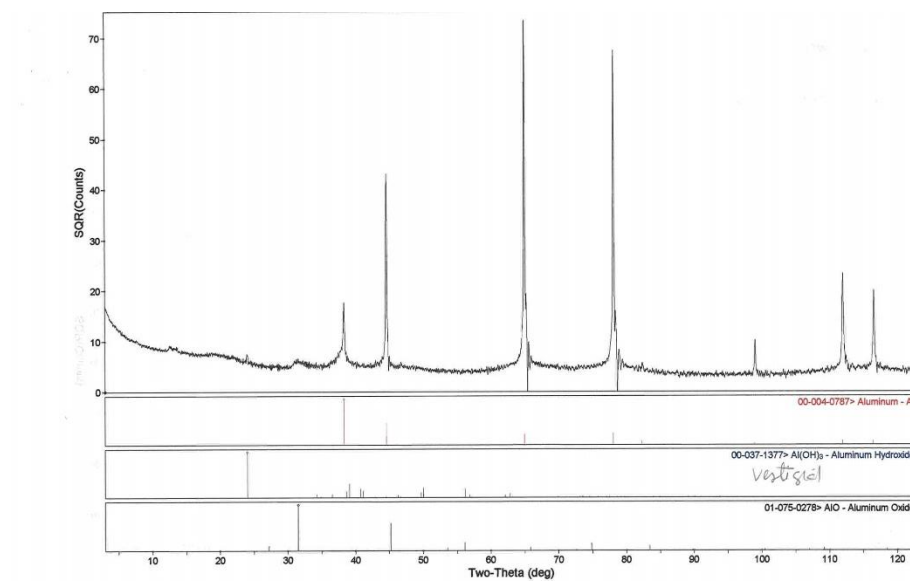


Ensaio CNSN DE DN

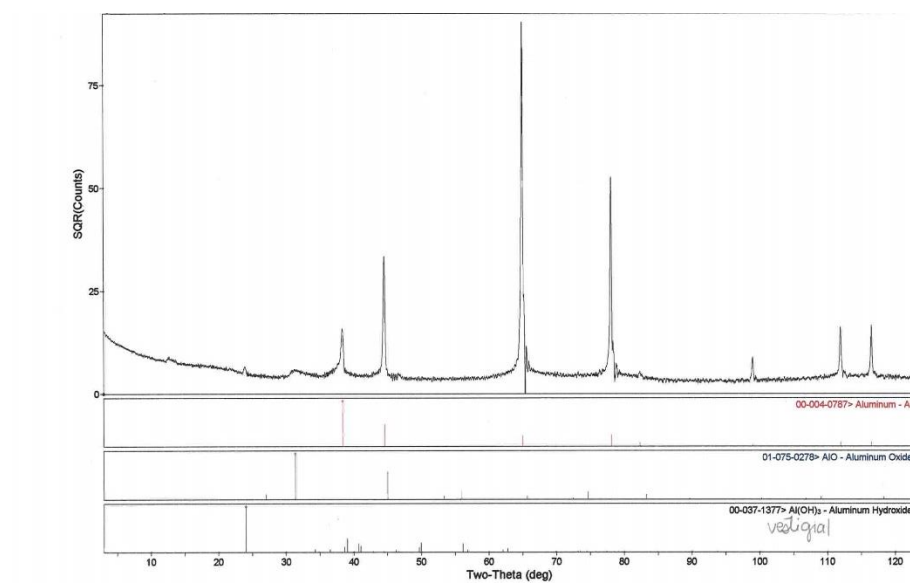


Alumínio

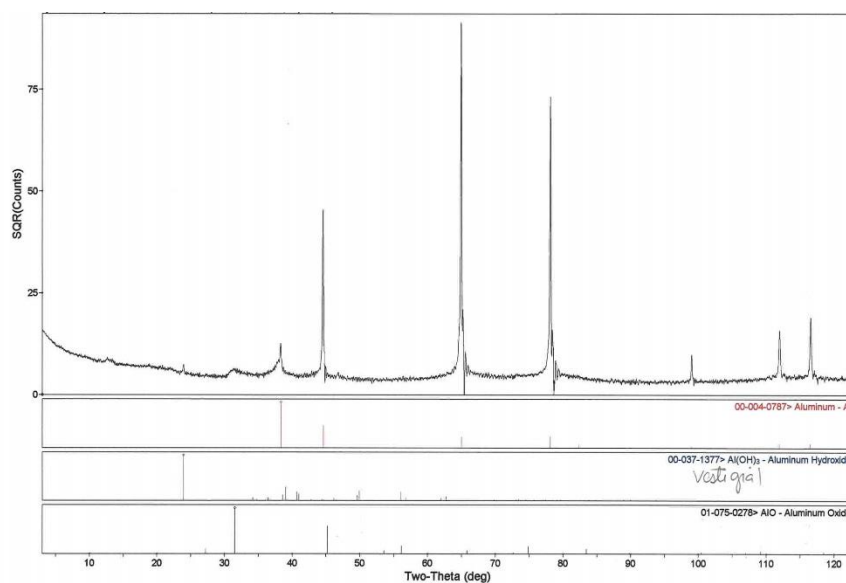
Ensaio NSN



Ensaio CNSN



Ensaio DE



Ensaio CNSN DE DN

